

Quantenphysik Quantenchemie

Gerhard Franz
ISBN 978-3-9812472-6-8

30. Juni 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Wechselwirkungsfreie Elektronen	1
1.1	Elektron im zweidimensionalen Kasten	1
1.2	Kastenmodelle mit mehreren unabhängigen Elektronen	3
1.2.1	Lineare π -Systeme	3
1.2.2	Ringförmige π -Systeme	5
1.3	Atombahnfunktion und Orbital	8
1.3.1	Die atomare Energieeinheit	8
1.3.2	Definition des Orbitals	8
1.3.3	Energieskala der Orbitale	9
1.3.4	Quantenzahlen und Atombahnfunktionen	9
1.3.4.1	s-Elektronen.	12
1.3.4.2	p- und d-Elektronen.	13
1.4	Radial- und winkelabhängiger Anteil der Wellenfunktion	13
1.5	Aufgaben und Lösungen	15
2	Mehrelektronen-Atome	25
2.1	Zweielektronenatome: Das Helium-Atom	25
2.1.1	Einleitung	25
2.1.2	0. Näherung: Vernachlässigung des Störglieds	26
2.1.2.1	Austauschentartung.	26
2.1.2.2	Koeffizientenbestimmung.	27
2.1.3	2. Näherung: Berücksichtigung des Störglieds	28
2.1.4	Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen	30
2.2	Mehrelektronenatome	31
2.3	Das Aufbauprinzip	33
2.4	Effektive Kernladungszahl	33
2.5	Aufgaben und Lösungen	35
3	Molekülorbitale (MOs)	39
3.1	LCAO-MOs	39
3.1.1	Motivation der Methode	39
3.2	Das H_2^+ -Ion	39
3.2.1	Energiebetrachtung	41

3.2.1.1	Kern/Kern-Wechselwirkung.	42
3.2.1.2	Kern/Elektron-Wechselwirkung.	42
3.2.1.3	Zusammenführung.	43
3.2.2	Die chemische Bindung — ein antinomisches Problem?	46
3.3	Variationstheorem	46
3.4	LCAO-MO-Algorithmus	47
3.5	Elektron-Elektron-Wechselwirkung	51
3.6	Einfaches MO-Schema für zweiatomige Moleküle	51
3.6.1	Virialsatz bei mehrkernigen Systemen	54
3.7	Symmetrische und antisymmetrische Zustände	56
3.8	Antisymmetrie-Prinzip und Pauli-Verbot	57
3.9	Aufgaben und Lösungen	59
4	Hückelsche MO-Theorie	67
4.1	π -Systeme und Elektronendelokalisation	67
4.1.1	Eigenwerte für die Energie	67
4.1.2	HMOs	68
4.1.2.1	Gesamtenergie des Systems.	68
4.1.2.2	Koeffizienten.	68
4.1.2.3	Koeffizienten für die MOs.	70
4.2	Atombahnfunktionen und Hybridisierung	72
4.2.1	Typen der chemischen Bindung	72
4.3	Aufgaben und Lösungen	76
5	Spezielle Systeme	83
5.1	Höhere Aromaten	83
5.2	Metall-Metall-Bindungen	84
5.2.1	Phänomenologie	84
5.3	Metall-Cluster mit Metall-Metall-Einfachbindungen	85
5.3.1	Übergangsbereich	85
5.3.2	Verknüpfungen der Cluster	89
5.3.3	Kolumnarstrukturen: Magnussches Salz	90
5.3.3.1	Konfigurationswechselwirkung (CI).	91
5.3.3.2	Bänder	92
5.3.4	Zweidimensionale „Verdünnte“ Metalle	92
5.3.5	Dreidimensionale „Verdünnte“ Metalle	94
5.4	Anorganische Systeme mit Mehrfachbindung	95
5.4.1	Experimentelle Sachverhalte	95
5.4.2	Auswertung und Diskussion	95
5.4.3	Strukturanalyse	97
5.5	Schlußbetrachtung	98
	Literaturverzeichnis	101

1 Wechselwirkungsfreie Elektronen

Wir werden in diesem Kapitel wechselwirkungsfreie Elektronen in höherdimensionalen Kästen untersuchen, d. h. die SCHRÖDINGER-Gleichung zur Bestimmung der Eigenwerte der Energie lösen. Der Begriff der Elektronendichte als Korrelat des Quadrats der Wellenfunktion wird mehrfach exemplifiziert. Schließlich wird an zyklischen oder Ringsystemen die Resonanzenergie diskutiert. Im zweiten Teil wird dann das Wasserstoffatom behandelt, das Elektron im Zentralfeld.

1.1 Elektron im zweidimensionalen Kasten

Potential innerhalb der Fläche: 0; außerhalb der Fläche: ∞ .

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_e v_x^2}{2} + \frac{m_e v_y^2}{2} = \frac{p_x^2}{2m_e} + \frac{p_y^2}{2m_e} = E_x + E_y, \quad (1.1)$$

da aber

$$p = \hbar k \wedge k = \frac{2\pi}{L}, \quad (1.2)$$

folgt für $E_{i,x,y}$:

$$E_{n,x,y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L_{x,y}^2} n_{x,y}^2, \quad (1.3)$$

$$E_{n_x n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 \right]. \quad (1.4)$$

Sind L_x und L_y gleich lang (quadratischer Kasten), dann sind die Eigenwerte der Energie entartet:

$$E_{n_x n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2). \quad (1.5)$$

1. Näherung: Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen wird vollständig vernachlässigt, so daß sich die Gesamtenergie einfach als Summe der Produkte aus Energie des Zustands und der Besetzungszahl b_n dieses Zustandes mit Elektronen ergibt.

Dabei kann nach dem PAULI-Prinzip b_n 0, 1 oder maximal 2 (mit antiparallelen Spins) sein:

$$E_G = \sum_{n=1}^N b_n E_n, \quad (1.6)$$

$$d\rho_n = e_0 dW_n = e_0 \Psi_n^2(x, y, z) dx dy dz, \quad (1.7)$$

was mit dem FOURIERSchen Produktansatz

$$\Psi(x, y, z) = \psi(x)\psi(y)\psi(z) \quad (1.8)$$

bedeutet, daß die Bewegungen des Elektrons in den drei Raumrichtungen unabhängig voneinander sind, also

$$\psi_{n_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right), \quad (1.9.1)$$

$$\psi_{n_y}(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right), \quad (1.9.2)$$

$$\psi_{n_z}(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_z} z\right); \quad (1.9.3)$$

und sich die Ladungsträgerdichte z. B. in x -Richtung beschreiben läßt nach

$$\rho(x) = e_0 \sum_n b_n \psi_n^2(x). \quad (1.10)$$

Wie üblich, werden die Randbedingungen so gewählt, daß z. B. die Funktion $\psi_{n_x}(x)$ bei $x = 0$ und bei $x = L_x$ verschwindet.

Beispiel 1.1. Wie hoch ist die Gesamtenergie E_G für ein System von 6 Elektronen in einem eindimensionalen Kasten der Länge $L = 8.4 \text{ \AA}$ mit den Besetzungszahlen $b_1 = b_2 = b_3 = 2$?

$$E_G = \sum_i b_i E_i = \frac{h^2}{8m_e L^2} (2 \times 1^2 + 2 \times 2^2 + 2 \times 3^2) = \frac{h^2}{8m_e L^2} \times 28. \quad (1.11.1)$$

Zur Berechnung in eV benötigen wir die sog. *Kastenkonstante* K :

$$K = \frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{(6,63 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9,1 \times 10^{-31} \times (8,4 \times 10^{-10})^2} = 8,5 \times 10^{-20} \text{ J} = 0,53 \text{ eV}. \quad (1.11.2)$$

Es ergibt sich ein E_G von

$$E_G = 28 \cdot K \approx 15 \text{ eV}. \quad (1.11.3)$$

Die Kastenlänge von $8,4 \text{ \AA}$ wurde gewählt, weil sie etwa der Länge des Hexatrienmoleküls entspricht.

Satz 1.1 *In einem System mit mehreren unabhängigen Elektronen sind Gesamtenergie und Gesamt-Elektronenverteilung additiv aus Teilbeiträgen zusammengesetzt.*

- **Singulett-Grundzustand:** Sämtliche Elektronen sind paarweise in den niedrigsten $N/2$ Zuständen untergebracht.
- **Anregungszustand:** Ein aus dem Orbital ψ_n mit dem Eigenwert E_n stammendes Elektron ist in das vorher unbesetzte Orbital ψ_m mit dem Eigenwert E_m angehoben worden. Bleibt die Richtung der Spins und damit die **Spin-Multiplizität** erhalten, ist es ein Singulett, wird sie verändert, gibt es ein **Triplett**:

$$\Delta E = E_G^* - E_G^0 = E_m - E_n. \quad (1.12)$$

1.2 Kastenmodelle mit mehreren unabhängigen Elektronen

2. Näherung: Die Elektronen sind innerhalb eines begrenzten Systems frei beweglich. Dies ist in Molekülen mit π -Systemen realisiert, deren Topologie durch σ -Elektronen fixiert wird.

1.2.1 Lineare π -Systeme

- Länge L ;
- $L_x = L = N \times l$;
- $L_y = L_z = l$.
- besetzt: unterste $N/2$ Zustände $\psi_{n_x n_y n_z}$;

Beispiel 1.2. Hexatrien, $L_x = N \times l = 8,4 \text{ \AA}$; den Energie-Eigenwerten E_1, E_2 und E_3 sind die Eigenfunktionen

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right), \\ \psi_2 &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right), \\ \psi_3 &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right) \end{aligned} \right\} \quad (1.13)$$

zugeordnet. Gesamtelektronendichte $\rho(x)$ ist dann mit $b_1 = b_2 = b_3 = 2$

$$\rho(x) = e_0 \times \left\{ 2 \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) + 2 \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{2\pi}{L}x\right) + 2 \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right) \right\}, \quad (1.14)$$

also

$$\rho(x) = \frac{4e_0}{L} \times \left\{ \sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi}{L}x\right) + \sin^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right) \right\}, \quad (1.15)$$

womit folgende Wertetabelle resultiert:

x/L	$\sin^2(\pi/L)x$	$\sin^2(2\pi/L)x$	$\sin^2(3\pi/L)x$	Σ
0, 10/10	0,00	0,00	0,00	0,00
1/10, 9/10	0,10	0,35	0,65	1,10
1/6, 5/6	0,25	0,75	1,00	2,00
1/5, 4/5	0,35	0,90	0,90	2,15
1/4, 3/4	0,50	1,00	0,50	2,00
1/3, 2/3	0,75	0,75	0,00	1,50
5/10	1,00	0,00	1,00	2,00

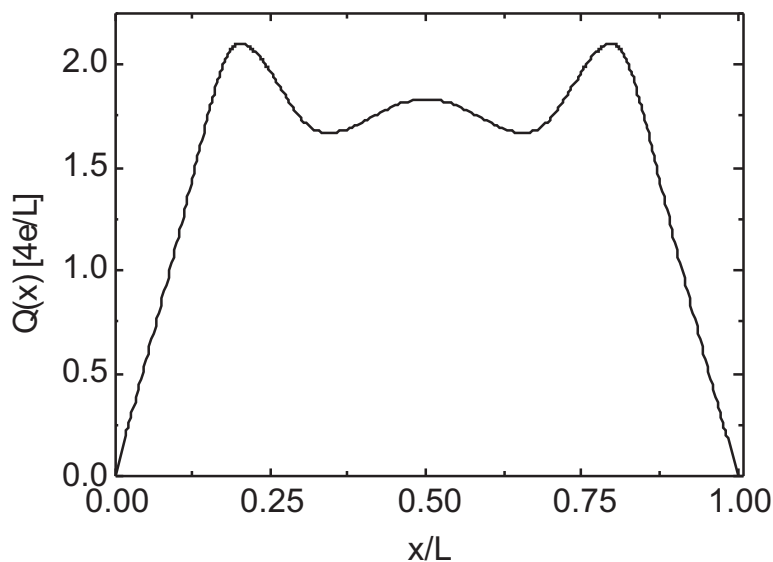
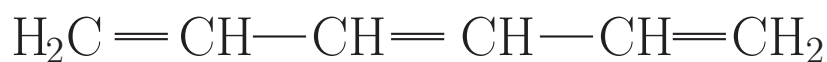


Abb. 1.1. π -Elektronendelokalisation in Hexatrien. Es ist ein Überschuss an π -Elektronen zwischen den Atomen 1 und 2, 3 und 4 sowie 5 und 6 vorhanden; aber offensichtlich wird die π -Elektronendichte dazwischen nicht Null \Rightarrow die π -Elektronendelokalisation wird überbetont.

Die Gesamtelektronendichte in Einheiten von $4e_0/L$ erreicht bei den x/L -Werten $1/5$, $4/5$ sowie $1/2$ ein Maximum \Rightarrow 3 weitgehend lokalisierte Doppelbindungen. Elektronendichte dazwischen ist aber nicht Null \Rightarrow die π -Elektronendelokalisation wird überbetont.

1.2.2 Ringförmige π -Systeme

Die Quantenbedingung für ein lineares System lautet: $n\lambda/2 = L \Rightarrow \psi_n(x) = 0$ für $x = 0 \wedge x = L$.

Als Zusatzbedingung für ein zyklisches System fordern wir: Es muß nicht nur $\psi(0) = \psi(L)$ sein (**Stetigkeitsbedingung**), sondern auch $\psi'(0) = \psi'(L)$ (**Differenzierbarkeitsbedingung**) \Rightarrow

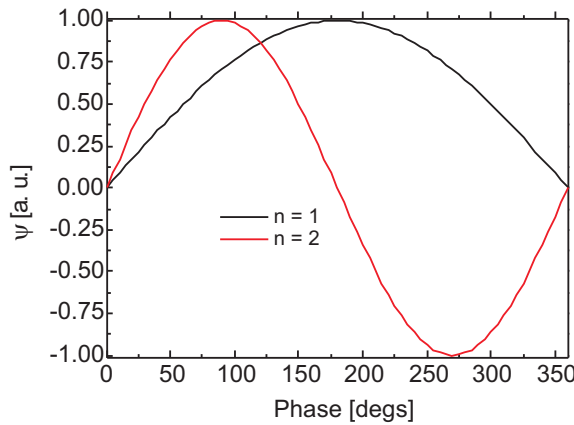


Abb. 1.2. Die Wellenfunktion muß an jeder Stelle stetig und differenzierbar sein. Dies ist für die Wellenfunktion ψ_1 nicht der Fall, die zwei verschiedene Steigungen bei $x = 0$ und $x = L$ aufweist. Sie ist daher für cyclische Systeme „verboten“.

$$n\lambda = L, \quad (1.16)$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{h^2}{2m_e} \frac{1}{\lambda^2}, \quad (1.17)$$

$$E_n = \frac{h^2}{2m_e\lambda^2} = \frac{h^2}{2m_e L^2} n^2 = \frac{h^2}{8m_e L^2} (2n)^2 \quad (1.18)$$

mit den Quantenzahlen

$$n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (1.19)$$

Die verschiedenen Vorzeichen kommen wg. Rechts- und Linksumlauf des Elektrons auf dem Ring zustande, d. h. mit positivem und negativem Drehimpuls des Elektrons.

In einem zyklischen π -System sind alle Energie-Eigenwerte E_n mit Ausnahme von E_0 doppelt entartet.

Ein abgeschlossenes System ist chemisch inert (Edelgasatome, Stickstoffmolekül). Dies bezeichnet man als **Closed Shell System**. Wann ist ein derartiger Zustand für ein π -Elektronensystem erreicht?

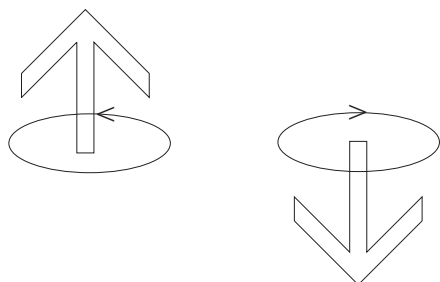


Abb. 1.3. Der unterschiedliche Umlaufsinn des Elektrons erzeugt einen axialen Vektor mit unterschiedlicher Richtung.

Lineares π -System: alle $2N$ Elektronen, zyklisches π -System: alle $2 + 4N$ Elektronen. Nach der HUNDSchen Regel weisen alle anderen zyklischen Systeme stets Multiplett-Zustände auf und sind wegen der ungepaarten („einsamen“) Elektronen sehr reaktiv.

Satz 1.2 HÜCKEL-Regel (Aromatizität): *Im linearen π -System wird ein Singulett-Zustand bei $Z_\pi = 2N$ Elektronen, im zyklischen dagegen erst bei $Z_\pi = 2 + 4N$ Elektronen erreicht:*

$$Z_\pi = 2 + 4N. \quad (1.20)$$

Was bedeutet das für den Zustand mit $n = 0$? Aus Gl. (1.16) folgt $\lambda = \infty$, was für $\psi_0(x)$ Konstanz bedingt: Wenn n Null ist, dann wird auch die kinetische Energie $T = n^2 \hbar^2 k^2 / 2m_e = 0$ und damit auch $\psi(x) = \psi_0 e^{i/\hbar \cdot px} = \psi_0 = \text{const.}$ Im Falle des linearen Kastens würde das bedeuten, daß die Wellenfunktion entweder über den ganzen Bereich den Wert Null annehmen müßte (und ist damit nicht normierbar!), oder sie wäre im Kasten verschieden von Null und an den Grenzen Null und damit nicht eindeutig. Tatsächlich muß für eine zweidimensionale Bewegung auch die zweite Koordinate betrachtet werden, die dann die zur Erfüllung der Unschärferelation erforderliche Nullpunktsbewegung liefert [1].

Tabelle 1.1. Gegenüberstellung linearer und zyklischer delokalisierter Elektronensysteme.

	linear	zyklisch
Prototyp	1,3,5-Hexatrien	Benzol
Quantenbedingung	$n\lambda/2 = L$	$n\lambda = L$
Quantenzahlen	$n = 1, 2, 3 \dots$	$n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$
Eigenwerte	$E_n = \hbar^2 / 8mL^2 n^2$	$E_n = \hbar^2 / 8mL^2 (2n)^2$

Das bedeutet für die Gesamtenergie E_G für $Z_\pi = 6$ im linearen Fall: $28 [h^2/8mL^2]$, dagegen im zyklischen Fall: $16 [h^2/8mL^2]$. **Beim Ringschluß wird Energie frei!** Dies wird i. a. als **Resonanzenergie** bezeichnet.

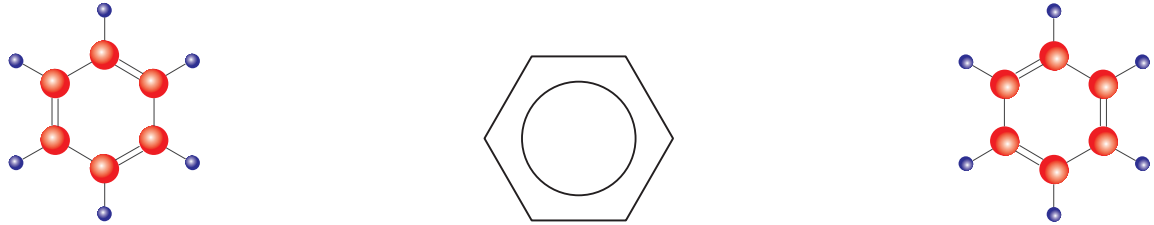


Abb. 1.4. Die 3 Benzolformeln: Mesomerie oder Resonanz zwischen den beiden äußeren Grenzstrukturen, oder liegt die „Wahrheit“ in der Mitte?

Beispiel 1.3. Diskussion der Ringsysteme des Umfangs $L = z_\pi l$ mit Z_π Elektronen, wobei Z_π der HÜCKELschen Regel gehorchen soll.

Die Gesamtenergie des zyklischen π -Systems ist

$$E_G = \sum_n b_n E_n = \frac{h^2}{8m_e L^2} \sum_n b_n (2n)^2; n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.21.1)$$

Da $b_n = 2$ und für $n = 0$ auch $E_G = 0$, ist die Laufvariable n einfacher doppelt zu zählen,¹

$$E_G = \frac{2^2 \cdot 2h^2}{8m_e L^2} \sum_{n=1}^{n=N} n^2 = \frac{2h^2}{m_e L^2} \frac{N(N+1)(2N+1)}{6} = \frac{h^2}{3m_e L^2} N(N+1)(2N+1), \quad (1.21.2)$$

da die unendliche Reihe der Quadrate

$$\sum_{n=1}^{n=N} n^2 = \frac{1}{6} N(N+1)(2N+1) \quad (1.21.3)$$

ergibt. Die HÜCKEL-Regel lautet: $Z_\pi = 2 + 4N$ oder $N = (Z_\pi - 2)/4$. Ist der Umfang des Ringsystems mit Z_π Elektronen $L = Z_\pi \times l$, wird

$$E_G = \frac{h^2}{96m_e l^2} \frac{Z_\pi^2 - 4}{Z_\pi}. \quad (1.21.4)$$

Der Wert der Konstanten beträgt mit $l = 1,4 \text{ \AA}$ (typische Länge im Benzol-Molekül) $0,256 \times 10^{-18} \text{ J} = 1,11 \text{ eV}$, und für ein zyklisches System mit $Z_\pi = 6$ Elektronen erhalten wir als Gesamtenergie $6,66 \text{ eV}$.

¹ $\sum_{n=-N}^{n=N} n^2 = 2 \sum_{n=1}^{n=N} n^2 = 2 \cdot \frac{N(N+1)(2N+1)}{6}$.

1.3 Atombahnfunktion und Orbital

1.3.1 Die atomare Energieeinheit

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, beim Studium der kleinsten Größen andere Einheiten zu verwenden.² Das aus dem Elektronenspektrum ermittelte Niveau des Grundzustandes des Wasserstoffatoms ergibt sich zu $-13,6$ eV, seine potentielle Energie zu $-27,2$ eV und die kinetische Energie zu $+13,6$ eV, der erste angeregte Zustand zu $-3,4$ eV. Die Energien von $13,6$ eV bzw. $27,2$ eV werden als atomare Energieeinheiten verwendet, jene wird *Rydberg*, diese *Hartree* genannt. Für die Masse verwendet man statt Gramm die Masse des Elektrons, für die Ladung statt Coulomb die Ladung des Elektrons, vor allem aber für die Wirkung, das Produkt aus Energie und Zeit, das durch 2π geteilte PLANCKSche Wirkungsquantum. Es ist offensichtlich, daß damit die Zeit zu einer abgeleiteten Größe wird. Das wird in der Tab. 1.2 zusammengestellt.

Tabelle 1.2. Atomare Einheiten, die im folgenden Verwendung finden.

Größe	Einheit	Wert in MKS-Einheiten
Länge	Bohr	$a_0, 0,53 \times 10^{-10}$ m
Masse		$9,1 \times 10^{-31}$ kg
Ladung		$1,6 \times 10^{-19}$ Coul
Wirkung	\hbar	$1,054 \times 10^{-34}$ J sec
Energie	Hartree	$-27,2$ eV

Damit wird die SCHRÖDINGER-Gleichung zu

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right)\psi = E\psi. \quad (1.22)$$

Für Eielektronen-Atome ist dabei die potentielle Energie $V = -Z/r$, und die Orbitalenergien sind

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}. \quad (1.23)$$

1.3.2 Definition des Orbitals

Da sich das Quadrat der Atombahnfunktion als proportional zur Elektronendichte erwiesen hat, und diese maßgeblich die Größe der potentiellen Energie im Zentralfeld eines positiven Kerns bestimmt, wenden wir uns nun ihrer *Beschreibung* zu. Wir werden den Begriff *Orbital* in diesem Sinne als Volumenintegral des Quadrats der Atombahnfunktion verwenden. Oft versteht man darunter aber die Atom-

²Dies meinten zumindest ihre Propagandisten. Da zu ihnen die bedeutendsten Physiker zählten, wird diese Einheit oft in den nachfolgenden Kapiteln verwendet.

oder Molekülbahnfunktion in der Ein-Elektronen-Näherung (Vernachlässigung der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung).

Satz 1.3 *Unter einem Orbital (atomar oder molekular) wollen wir eine Einelektronen-Bahnfunktion verstehen, die mit ihrem konjugiert-komplexen Pendant multipliziert und über den Raum integriert wird. Wir verwenden dazu Eigenfunktionen mit einem Ein-Elektronen-Operator, der explizit definiert ist in den Koordinaten der Elektronen (r) und der Kerne (R), so etwa der HAMILTON-Operator für das H_2^+ in atomaren Einheiten*

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} + \frac{1}{R}. \quad (1.24)$$

wird. Die Elektron-Elektron-WW wird dabei nur mittelnd einbezogen. Umgekehrt ist die Energie eines molekularen Orbitals ein Eigenwert eines Ein-Elektronen-Operators.

1.3.3 Energieskala der Orbitale

Im Modell des *Elektrons im Kasten* weisen die Eigenfunktionen ψ_n $n - 1$ Knoten auf: Das sind Stellen, an denen die Wellenfunktion den Wert Null annimmt. Im Zweidimensionalen sind das Linien (auch gekrümmt), im Dreidimensionalen sind dies Flächen (Abb. 1.5). Diese *Knotigkeit*, d. h. die Anzahl der Knoten, ist offenbar ein Maß für die Energie, also den Eigenwert der Eigenfunktion, genauso wie mit steigendem n auch die räumliche Ausladung der Atomorbitale (AOs) zunimmt.³

Zur weiteren Betrachtung ist es daher hilfreich, die Skala der AOs in Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl n und der Nebenquantenzahl l nicht nur qualitativ zu kennen.

1.3.4 Quantenzahlen und Atombahnfunktionen

Die Lösungen des KEPLERSchen Problems ergeben sich im Dreidimensionalen als die Eigenwerte von drei Funktionen:⁴

- der trigonometrischen Funktionen Φ_m (Quantenzahl m),
- der zugeordneten Kugelfunktionen Θ_l^m , die bis auf einen Normierungsfaktor C_l^m identisch mit den LEGENDRE-Polynomen sind, für l , womit der winkelabhängige Anteil $Y_l^m(\theta, \varphi)$ bestimmt wird (s. Tab. 1.4), und
- der zugeordneten LAGUERRE-Polynome R_{nl} für den Radialanteil (s. Tab. 1.3 u. Abb. 1.6) die Eigenwerte der Energie (Quantenzahl n).

Der winkelabhängige Anteil wird durch die Kugelfunktionen Θ_l^m bestimmt, auf den der trigonometrische Anteil Φ_m moduliert wird. Beispielsweise läuft für den p -Zustand mit $l = 1$ m von -1 bis $+1$, damit nimmt

³Dies ist eine Manifestation des LIOUVILLESchen Satzes.

⁴Ausführlich ist dies im Skript *Advanced Topics* im Kap. 8 niedergelegt.

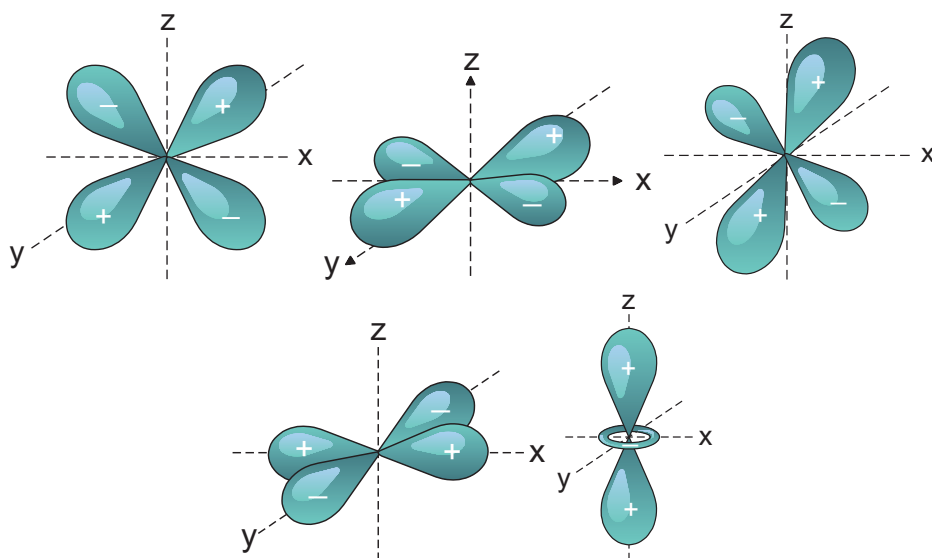


Abb. 1.5. Die Zahl der Knotenebenen ist $n - 1$, hier gezeigt für die $3d$ -Orbitale mit zwei Knotenebenen. Obere Reihe von links: d_{xz} , d_{xy} , d_{yz} , untere Reihe: $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} . Je höher die *Knotigkeit*, um so höher die Energie der Atombahnfunktion bei gleicher Hauptquantenzahl n . d -Bahnfunktionen sind achsensymmetrisch. **Dies ist leider nur bei den unteren beiden Funktionen suggestiv ersichtlich, die „auf Achse“ liegen.**

Tabelle 1.3. Radialabhängiger Anteil $R_{nl}(\rho)$ wasserstoffähnlicher Atome (Z : Kernladungszahl, $\rho = \frac{Zr}{a_0}$).

ψ_{nl}	$R_{nl}(\rho)$
$1s$	$2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
$2s$	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} (2 - \rho)e^{-\rho/2}$
$2p$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \rho \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
$3s$	$\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2)e^{-\rho/2}$
$3p$	$\frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho(4 - \rho)e^{-\rho/2}$
$3d$	$\frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{im\varphi}, \quad (1.25)$$

also drei Werte an, und zwar die zwei symmetrischen bzw. antisymmetrischen Linearkombinationen, wodurch die Funktionen reell werden:

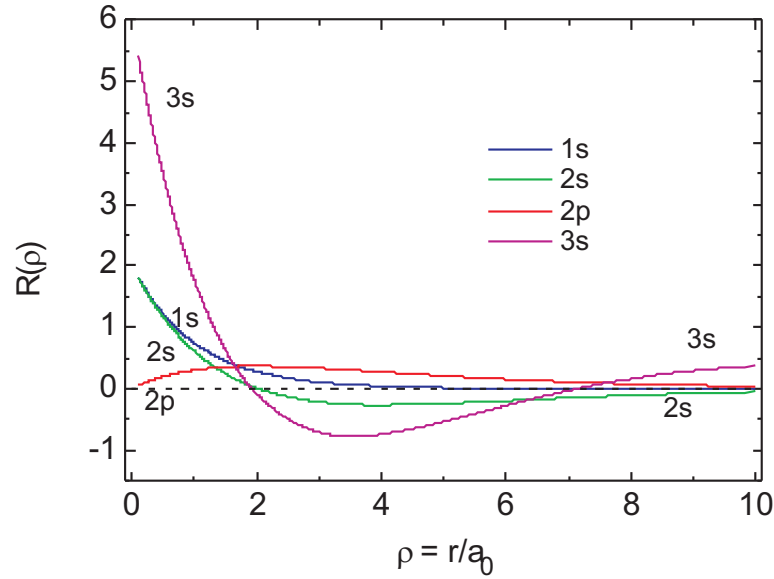


Abb. 1.6. Die s -Wellenfunktionen für die Hauptquantenzahlen 1 – 3 und die p -Wellenfunktion für $n = 2$. Die Zahl der Nulldurchgänge beträgt $n - 1$, so daß die Zahl der Knotenflächen immer $n - 1$ beträgt (Abszisse: $\rho = r/a_0$ mit r in Å und $a_0 = 0,529 \text{ Å}$).

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} [p_{+1} + p_{-1}] \propto [e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}] \propto \cos \varphi \propto \frac{x}{r}; \quad (1.26.1)$$

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} [p_{+1} - p_{-1}] \propto [e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}] \propto \sin \varphi \propto \frac{y}{r}; \quad (1.26.2)$$

außerdem die für $m = 0$, sie ist von vornherein reell. Diese Werte müssen jetzt noch mit der Kugelfunktion Θ_l^m für $l = 1$ multipliziert werden. Sie lautet

$$\Theta_l^m = \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \vartheta, \quad (1.27)$$

und damit zeigt die Funktion mit $m = 0$ in die z -Richtung. Wir sagen also, daß die symmetrische Linearkombination mit $m = \pm 1$ in x -Richtung, die antisymmetrische mit $m = \pm 1$ in y -Richtung, und die von vornherein reelle in z -Richtung zeigen.

Wie erhält man aus Tab. 1.4⁵ ein Bild etwa des winkelabhängigen Anteils einer Atombahnfunktion?

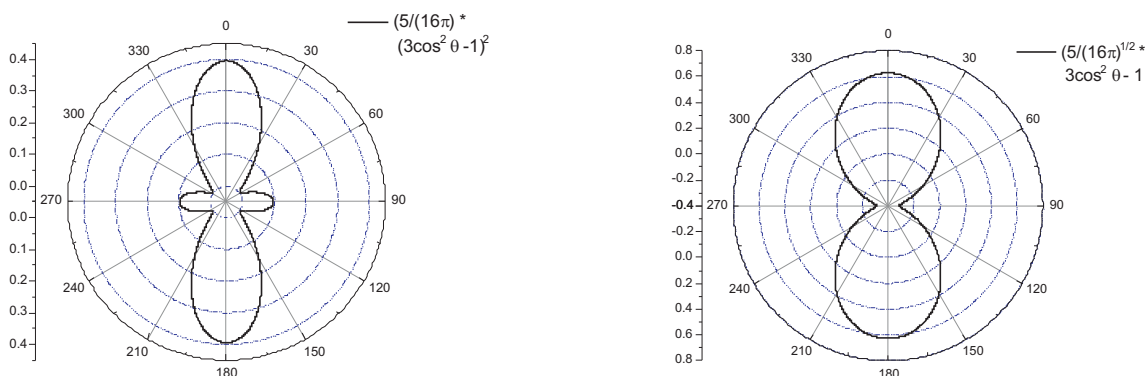
- Aufsuchen des winkelabhängigen Anteils, z. B. für $n = 3$ und $l = 2$ das d_{z^2} -Orbital: $\sqrt{5/(16 \cdot \pi)}(\cos^2 \theta - 1)$.
- Bilden des Quadrates und Eintragen in ein Polarkoordinatensystem (Abbn. 1.7 u. 1.8).⁶

⁵Man beachte die Additionstheoreme für d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$.

⁶Der Wert von $3 \cos^2 \vartheta - 1$ kommt wie folgt zustande: Es sind insgesamt zwei zur $d_{x^2-y^2}$ -Bahnfunktion analoge Funktionen zu vergeben: $d_{z^2-y^2}$ und $d_{z^2-x^2}$. Zählt man die normiert zusam-

Tabelle 1.4. Winkelabhängiger Anteil $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ wasserstoffähnlicher Atome.

l	m	ψ_l	$Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$
0	0	s	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	± 1	p_x	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \varphi \sin \vartheta$
1	± 1	p_y	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \varphi \sin \vartheta$
1	0	p_z	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
2	± 1	d_{xz}	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cos \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta$
2	± 1	d_{yz}	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta$
2	± 2	d_{xy}	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$
2	± 2	$d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$
2	0	d_{z^2}	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$

**Abb. 1.7.** Darstellung des Quadrates des winkelabhängigen Anteils des Quadrates der Wellenfunktion für d_{z^2} (lks.) und der Wellenfunktion selbst (re.). Nur in der Wertetabelle sieht man die negativen Werte für den Kranz.

Da s -Orbitale mit $l = 0$ keine Knotigkeit im (nicht vorhandenen) winkelabhängigen Anteil aufweisen, haben sie eine im radialen Anteil, sog. *Kugelnknotenflächen*, deren Zahl nach $n - l - 1$ bestimmt wird. In Summe kommen auch die s -Bahnfunktionen dann auf die gleiche Anzahl der Knotenflächen. Die $3p$ -Bahnfunktion besteht so aus einer Vierfach-Hantel desselben Symmetrie-Typs wie die $2p$ -Bahnfunktion (Tab. 1.5).

1.3.4.1 s-Elektronen. Die exponentielle Abhängigkeit der Atombahnfunktion zeigt, daß der wahrscheinlichste Ort, das Elektron aufzufinden, der Atomkern sein muß, wie man es ja auch erwarten sollte, da dort seine potentielle Energie am niedrigsten wäre.

men: $z^2 - x^2 + z^2 - y^2 = z^2 + z^2 - (x^2 + y^2)$, was aber dasselbe ist wie $z^2 + z^2 + z^2 - (x^2 + y^2 + z^2)$, also $3z^2 - r^2$, dividiert durch r^2 ergibt die Bezeichnung.

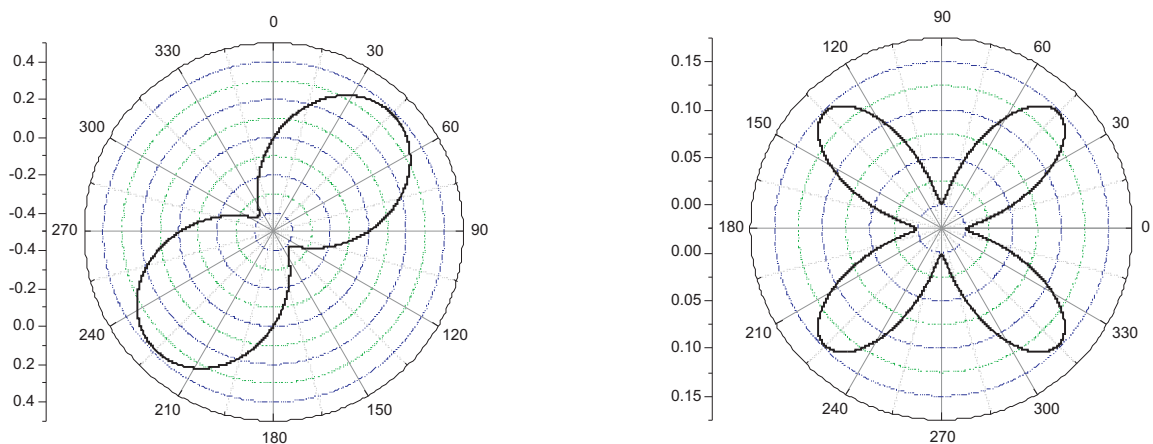


Abb. 1.8. Darstellung des winkelabhängigen Anteils der Wellenfunktion (lks.) und ihres Quadrates für d_{xz} (re.).

Daß das Elektron vom Kern nicht eingefangen werden kann, ist durch seine stark zunehmende Bewegungsenergie bedingt, die mit der Unschärferelation beschrieben wird. Ein s -Elektron hat die Nebenquantenzahl $l = 0$; und das bedeutet das Fehlen eines Drehimpulses. Die s -Elektronen bewegen sich daher nicht-klassisch. Im Englischen heißt Drehimpuls *angular momentum*, und tatsächlich verschwindet wegen der fehlenden Winkelabhängigkeit der Krümmung der Wellenfunktion dieser Anteil des Drehimpulses.

1.3.4.2 p- und d-Elektronen. Wenn die Wellenfunktionen eine Nebenquantenzahl $l \geq 1$ aufweisen, bedeutet das notwendig einen Knoten im Ursprung, der umgekehrt die winkelabhängige Krümmung der Atombahnfunktion erzwingt, und diese Krümmung erhöht gemäß der SCHRÖDINGER-Gleichung die kinetische Energie der Elektronenwelle. Die zusätzlichen Knoten, die entsprechend der Knotenregel sich im Ursprung befinden, erzeugen den zusätzlichen Drehimpuls. Zwar ist die COULOMB-Kraft $F = e_0^2/r$, aber die Zentrifugalkraft $F = mv^2/r = L^2/mr^3$, so daß für genügend kleine Abstände vom Kern diese immer jene Kraft übersteigt.

Die s -Orbitale haben ihr Maximum im Ursprung, alle anderen Orbitale verschwinden hier. Von Bedeutung ist dies in der NMR-Spektroskopie, wo es zu einer Kopplung zwischen den Spins von Elektron und Kern kommen kann (s. *Advanced Topics*). Besonders stark ist daher dieser Effekt in der ^1H -NMR-Spektroskopie ausgeprägt.

1.4 Radial- und winkelabhängiger Anteil der Wellenfunktion

Die Energie eines Elektrons hängt nicht nur von der Quantenzahl n , sondern auch von l ab; die gesamte Wellenfunktion besteht aus dem Produkt des radial- und des winkelabhängigen Anteils

Tabelle 1.5. Knotigkeit (= Anzahl der Knotenflächen) der Atom-Eigenfunktionen ψ_{nlm} .

ψ_{nlm}	<i>Knotenkugeln</i>	<i>Knotenflächen</i>	Σ
1s	0	0	0
2s	1	0	1
2p	0	1	1
3s	2	0	2
3p	1	1	2
3d	0	2	2

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m, \quad (1.28)$$

mit $n = 1, 2, 3, \dots$, $l \leq n - 1$ und $m = 0, \pm l$, so daß

$$E = E_{nl}. \quad (1.29)$$

Nur im COULOMBFELD ist die Energie ausschließlich von n abhängig, und zwar mit n^{-2} , was natürlich dann auch für den Abstand der Zustände gilt. Zu Systemen, die ein Elektron besitzen, das sich in einem Zentralfeld bewegt, gehört nicht nur das Wasserstoffatom, sondern dazu zählen auch alle anderen Ionen, die nur mehr ein einziges Elektron aufweisen, wie etwa Li^{2+} . Angenähert gehören auch die Alkalimetallatome und deren sog. *Leuchtelektron* dazu, deren Kernladung sehr gut durch die abgeschlossene Edelgasschale kompensiert wird, und in diesem Fall tritt die sog. „ l “-Entartung ein, die also darin besteht, daß die Energie bei vorgegebener Hauptquantenzahl n nicht von der Größe des Drehimpulses l abhängt (s. *Abschirmung* im Kap. 3). Der Beweis ist allerdings nur innerhalb der relativistischen Quantenmechanik möglich.

Nach der Gl. (1.28) ist die Wellenfunktion durch Produktbildung des radial-abhängigen R_{nl} und des winkelabhängigen Anteils Y_l^m zu bestimmen, in dem der dritte Anteil Φ_m versteckt ist. Daher kann der Wert selbst positiv oder negativ sein, wie auch die Amplitude einer klassischen Welle positives oder negatives Vorzeichen aufweisen kann. Dies wird besonders dann wichtig, wenn die Wellen interferieren, denn dann hängt es vom Vorzeichen der Amplitude ab, ob die Interferenz konstruktiv oder destruktiv ist. Genau das wird uns später bei der chemischen Bindung begegnen.

Außerdem ist die Eigenwertgleichung für eine Partikel ermittelt worden, die sich Elektron nennt, und die eine punktförmige Ausdehnung hat (s. *Advanced Topics* zum klassischen Elektronenradius). **Das Elektron ist keine diffuse Elektronenwolke** — auch wenn man es im Laborslang mal so sagt. $\psi^2 d^3x$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in diesem Volumenelement als Punktladung und Punktmasse zu finden. Im Moment der Messung kollabiert die Wahrscheinlichkeitsfunktion, und man findet ein reales Ergebnis: ja oder nein mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit.

1.5 Aufgaben und Lösungen

Satz 1.4 Bestimmen Sie mittels der HEISENBERGSchen Unschärferelation die Energieeigenwerte des Elektrons im (eindimensionalen) Kasten!

Lösung.

Die maximal mögliche Unschärfe ist bei der Kastenlänge L

$$\Delta x = L \quad (1)$$

und die maximal mögliche Unschärfe des Impulses bei einem Betrag von p beträgt

$$\Delta p = 2p. \quad (2)$$

$$(\Delta x)(\Delta p) \geq h. \quad (3)$$

Mit $E = p^2/2m$ wird

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2. \quad (4)$$

Satz 1.5 Zeigen Sie für den zweidimensionalen Kasten, daß der FOURIERSche Produktansatz dazu führt, daß sich die Energieeigenwerte in x - und y -Richtung addieren!

Lösung.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(x, y) = E(x, y) \psi(x, y). \quad (1)$$

$$\psi(x, y) = u(x)v(y). \quad (2)$$

$$\frac{\partial \psi(x, y)}{\partial x} = v(y)u'(x) \wedge \frac{\partial \psi(x, y)}{\partial y} = u(x)v'(y). \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x, y)}{\partial x^2} = v(y)u''(x) \wedge \frac{\partial^2 \psi(x, y)}{\partial y^2} = u(x)v''(y). \quad (4)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(x, y) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} [v(y)u''(x) + u(x)v''(y)] = E(x, y)(u(x)v(y)). \quad (5)$$

Division von $\psi(x, y) = u(x)v(y)$ liefert

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\frac{u''(x)}{u(x)} + \frac{v''(y)}{v(y)} \right] = E(x, y) = \text{const.} \quad (6)$$

Der Eigenwert ist natürlich konstant. Daher muß das auch sowohl für den x -abhängigen wie für den y -abhängigen Anteil gelten:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{u''(x)}{u(x)} = E(x), \quad (7.1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{v''(y)}{v(y)} = E(y), \quad (7.2)$$

was aber gerade die Gleichungen für ein Teilchen im Kasten entlang x und y sind:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} u''(x) = E(x)u(x), \quad (8.1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} v''(y) = E(y)v(y). \quad (8.2)$$

Addition der Gln. (7) ergibt folglich

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{u''(x)}{u(x)} + \frac{v''(y)}{v(y)} \right) = E = E(x) + E(y). \quad (9)$$

Unter der Voraussetzung, daß die beiden räumlichen Abhängigkeiten vollständig getrennt werden können, daß also keine Kreuzterme der Art $x \cdot y$ auftreten, ist ein FOURIERScher Produktansatz erlaubt. Er führt zu einfacher Summenbildung der Energieeigenwerte.

Satz 1.6 Ein Elektron bewege sich in einem Würfel der Kantenlänge L . Berechnen Sie die Energie-Eigenwerte für die untersten 5 Energieniveaus in Einheiten von $\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2$ und ordnen Sie diese in einem Eigenwert-Schema. Formulieren Sie die Gleichungen für die Eigenfunktionen $\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z)$.

Lösung.

$$\psi = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right). \quad (1)$$

Satz 1.7 Bestimmen Sie die Energieeigenwerte eines Elektrons im Kasten der Kantenlänge $L_x = 2L$ und $L_y = L$. Geben Sie außerdem das Symmetrieverhalten an bei Spiegelung an den Ebenen $SE(y)$ und $SE(x)$ in schematischer Kastendarstellung!

Lösung. Elektron im Kasten der Kantenlänge $L_x = 2L$ und $L_y = L$. Energieeigenwerte $E_{n_x n_y}$ für die untersten 10 Niveaus in Einheiten von $[h^2/32m_e L^2]$ und allgemeine Gln. für diese Energieniveaus. Symmetrieverhalten bei Spiegelung an den Ebenen $SE(y)$ und $SE(x)$ in schematischer Kastendarstellung?

Tabelle 1.6. Die Energie-Eigenwerte eines dreidimensionalen kubischen Kastens in Kasten-einheiten.

n_x	n_y	n_z	$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$	E
1	1	1	3	$E_{111} = 3$
1	1	2	6	$E_{112} = 6$
1	2	1	6	$E_{121} = 6$
2	1	1	6	$E_{211} = 6$
2	2	1	9	$E_{221} = 9$
2	1	2	9	$E_{212} = 9$
1	2	2	9	$E_{122} = 9$
1	1	3	11	$E_{113} = 11$
1	3	1	11	$E_{131} = 11$
3	1	1	11	$E_{311} = 11$
2	2	2	12	$E_{222} = 12$

Energieeigenwerte sind die Summen der Teilbeiträge:

$$E_{n_x n_y} = E_{n_x} + E_{n_y} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2/4 + n_y^2), \quad (1)$$

$$E_{n_x n_y} = \frac{h^2}{32m_e L^2} (n_x^2 + 4n_y^2). \quad (2)$$

Die untersten 12 Energie-Eigenwerte ergeben sich zu s. Tab. 1.2:

Tabelle 1.7. Die Energie-Eigenwerte eines zweidimensionalen rechteckigen Kastens.

n_x	n_y	$(n_x^2 + 4n_y^2)$	$E_{n_x n_y}$
6	1	40	E_{61}
2	3	40	E_{23}
1	3	37	E_{13}
4	2	32	E_{42}
5	1	29	E_{51}
3	2	25	E_{32}
4	1	20	E_{41}
2	2	20	E_{22}
1	2	17	E_{12}
3	1	13	E_{31}
2	1	8	E_{21}
1	1	5	E_{11}

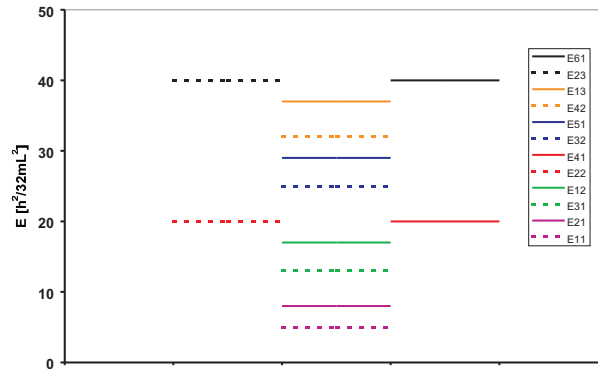


Abb. 1.9. Energie-Termschema des zweidimensionalen Kastens ($L_x = 2L_y$) in Kasteneinheiten.

Die Eigenfunktionen des Systems $\psi_{n_x n_y}(x, y)$ werden aus den Eigenfunktionen der Komponenten in x - und y -Richtung gebildet. **Da sich zwei Wellen ungestört überlagern, sich mithin die Wellenvektoren addieren, bedeutet das eine Multiplikation der Funktionen** (FOURIERScher Produktansatz):

$$\psi_{n_x n_y}(x, y) = \psi_{n_x} \cdot \psi_{n_y}, \quad (3)$$

damit also

$$\psi_{n_x n_y}(x, y) = \sqrt{\frac{1}{L}} \sin\left(\frac{\pi n_x}{2L} x\right) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right), \quad (4)$$

$$\psi_{n_x n_y}(x, y) = \frac{\sqrt{2}}{L} \sin\left(\frac{\pi n_x}{2L} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right). \quad (5)$$

Verhalten gegenüber den Spiegelungen an den Ebenen $SE(X)$ und $SE(y)$:

Satz 1.8 Wie hoch ist die Gesamtenergie E_G für ein System von 6 Elektronen in einem eindimensionalen Kasten der Länge $L = 8.4 \text{ \AA}$ mit den Besetzungszahlen $b_1 = b_2 = b_3 = 2$?

Lösung.

$$E_G = \sum_i b_i E_i = \frac{h^2}{8m_e L^2} (2 \times 1^2 + 2 \times 2^2 + 2 \times 3^2) = \frac{h^2}{8m_e L^2} \times 28. \quad (1)$$

Zur Berechnung in eV benötigen wir die sog. *Kastenkonstante* K :

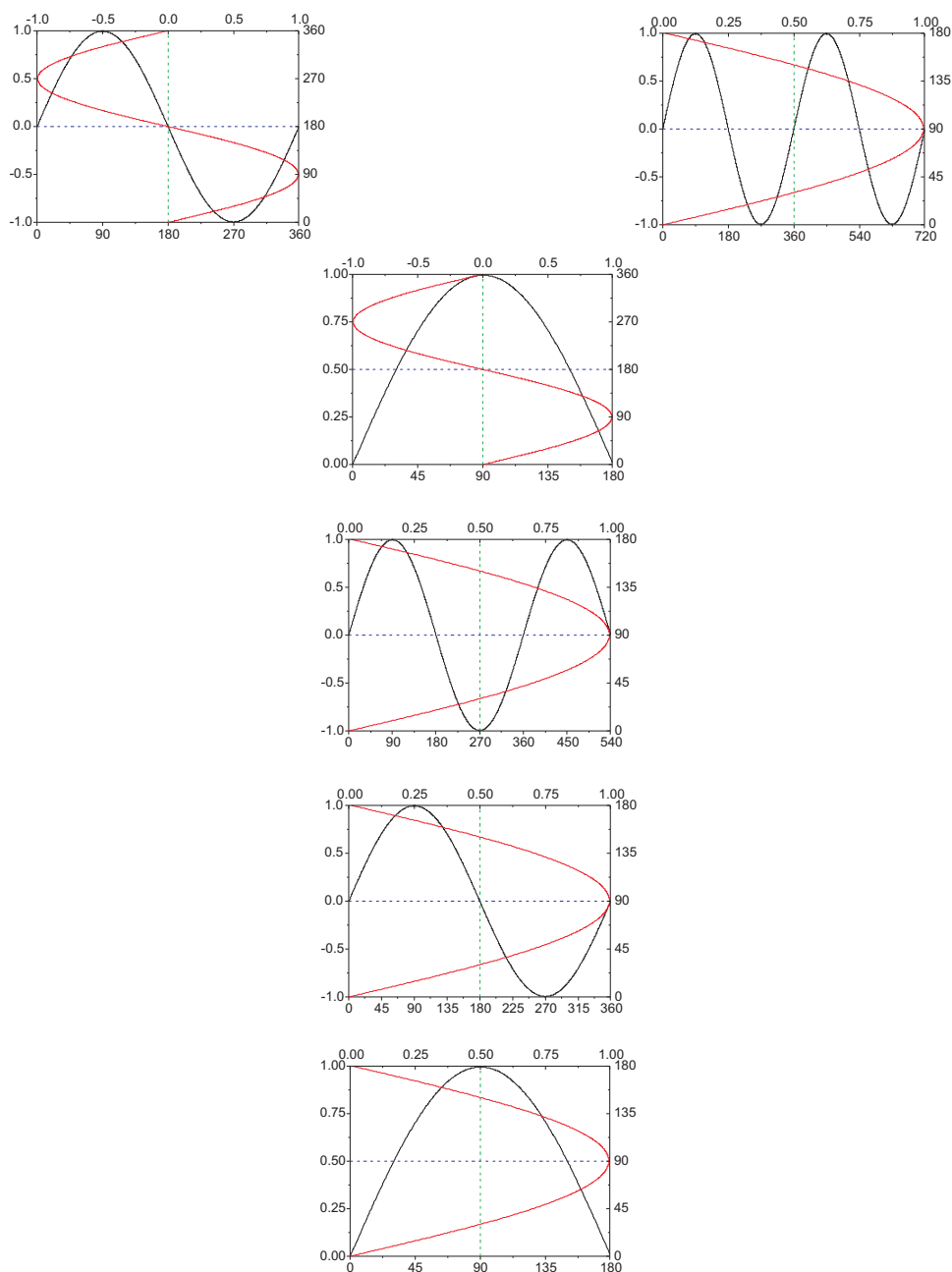


Abb. 1.10. Symmetrieverhalten der ersten sechs Wellenfunktionen gegenüber Spiegelungen. Von unten nach oben: ψ_{11} , ψ_{21} , ψ_{31} , ψ_{12} , ψ_{22} , ψ_{41} .

$$K = \frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{(6,63 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9,1 \times 10^{-31} \times (8,4 \times 10^{-10})^2} = 8,5 \times 10^{-20} \text{ J} = 0,53 \text{ eV}. \quad (2)$$

Es ergibt sich ein E_G von

$$E_G = 28 \cdot K \approx 15 \text{ eV}. \quad (3)$$

Die Kastenlänge von 8,4 Å wurde gewählt, weil sie etwa der Länge des Hexatrienmoleküls entspricht.

Satz 1.9 In einem quadratischen Kasten der Kantenlänge L werden 6 Elektronen eingelagert ($b_{11} = b_{12} = b_{21} = 2$). An welcher Stelle (x', y') ist die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron anzutreffen, am größten?

Lösung. Die Eigenfunktion eines Elektrons im quadratischen Kasten lautet

$$\psi_{n_x n_y}(x, y) = \psi_{n_x} \times \psi_{n_y} = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right). \quad (1)$$

Die Gesamtelektronendichte $\rho(x, y)$ für 6 Elektronen erhält man nach

$$\rho(x) = e_0 \sum_n b_n \psi_n^2(x), \quad (2)$$

wenn die untersten 3 Energieniveaus mit je 2 Elektronen besetzt werden:

$$\rho(x, y) = e_0 \sum_{n_x} \sum_{n_y} b_{n_x} b_{n_y} \psi_{n_x n_y}^2(x, y) \Rightarrow \quad (3)$$

$$\rho(x, y) = \frac{8e_0}{L^2} \left[\sin^2\left(\frac{\pi}{L} x\right) \sin^2\left(\frac{\pi}{L} y\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi}{L} x\right) \sin^2\left(\frac{\pi}{L} y\right) + \sin^2\left(\frac{\pi}{L} x\right) \sin^2\left(\frac{2\pi}{L} y\right) \right]. \quad (4)$$

Zur Bestimmung der Dichtemaxima bilden wir die Ableitung der Gl. (4) unter Beachtung der Entartung im quadratischen Kasten ($x = y$, $\sin 2x = 2 \sin x \cos x$):

$$\rho(x, y) = \frac{8e_0}{L^2} \left[\sin^4\left(\frac{\pi}{L} x\right) + 4 \sin^4\left(\frac{\pi}{L} x\right) \times \cos^2\left(\frac{\pi}{L} x\right) + 4 \sin^4\left(\frac{\pi}{L} x\right) \times \cos^2\left(\frac{2\pi}{L} x\right) \right] \quad (5)$$

oder

$$\rho(x, y) = \frac{8e_0}{L^2} \left[\sin^4\left(\frac{\pi}{L} x\right) \times \left(1 + 8 \cos^2\left(\frac{\pi}{L} x\right)\right) \right] \quad (6)$$

$$\frac{d\rho(x)}{dx} = \frac{8e_0}{L^2} (A + B) \quad (7)$$

mit

$$A = 4 \frac{\pi}{L} \sin^3\left(\frac{\pi}{L} x\right) \times \cos\left(\frac{\pi}{L} x\right) \times \left(1 + 8 \cos^2\left(\frac{\pi}{L} x\right)\right) \quad (8)$$

und

$$B = \sin^4\left(\frac{\pi}{L} x\right) \times 8 \times 2 \frac{\pi}{L} \times \cos\left(\frac{\pi}{L} x\right) \times \left(-\sin\left(\frac{\pi}{L} x\right)\right), \quad (9)$$

$$\frac{d\rho(x)}{dx} = \frac{32e_0\pi}{L^3} \left[\sin^3\left(\frac{\pi}{L}x\right) \times \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) \right] \times \left[1 + 8 \cos^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) - 4 \sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) \right], \quad (10)$$

woraus

$$1 + 8 \cos^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) - 4 \sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) = 1 + 8 - 8 \sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) - 4 \sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) = 9 - 12 \sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) \quad (11)$$

folgt, vereinfacht

$$\frac{d\rho(x)}{dx} = \frac{96e_0\pi}{L^3} \left[\sin^3\left(\frac{\pi}{L}x\right) \times \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) \times \left(3 - 4 \sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right)\right) \right], \quad (12)$$

was durch Nullsetzen der Ableitung die Maxima und Minima ergibt:

- $\sin^3 \frac{\pi}{L}x = 0 \Rightarrow x/L = 0 \wedge 1$;
- $\cos \frac{\pi}{L}x = 0 \Rightarrow x/L = 1/2$;
- $3 - 4 \sin^2 \frac{\pi}{L}x = 0 \Rightarrow x/L = 1/3 \wedge 2/3$.

Damit nimmt die Elektronendichte $\rho(x, y)$ für folgende Wertepaare $(x/L, y/L)$ einen maximalen Wert an:

x/L	y/L	Σ
0	0	0
0	1/8	0
0	1/4	0
0	1/2	0
1/8	1/8	0,168
1/8	1/4	0,4698
1/8	1/3	0,593
1/8	3/8	0,6252
1/8	1/2	0,6465
1/4	1/8	0,4698
1/4	1/4	1,25
1/4	1/3	1,205
1/4	3/8	1,5304
1/4	1/2	1,5
1/3	1/8	0,593

x/L	y/L	Σ
1/3	1/4	1,205
1/3	1/3	2,2548
1/3	3/8	1,647
1/3	1/2	1,5032
3/8	1/8	0,6252
3/8	1/4	1,5304
3/8	1/3	1,647
3/8	3/8	1,5822
3/8	1/2	1,3536
1/2	1/8	0,6465
1/2	1/4	1,5
1/2	1/3	1,5032
1/2	3/8	1,3536
1/2	1/2	1

(13)

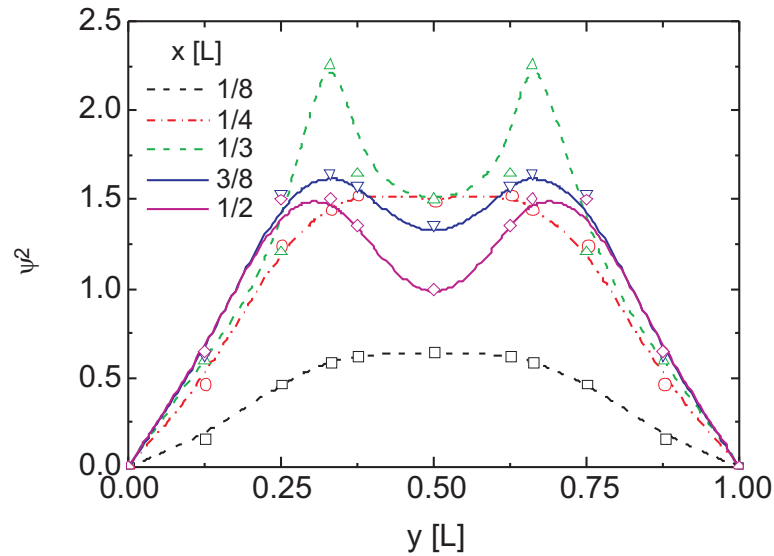


Abb. 1.11. In einem quadratischen Kasten mit 6 Elektronen ist die Wahrscheinlichkeit bei $\frac{x=y}{L} = \frac{1}{3}$ am größten, ein Elektron anzutreffen.

Satz 1.10 Zeigen Sie, daß die winkelabhängigen Anteile der p_x -, p_y - und p_z -Atom-eigenfunktionen einen orthonormierten Satz von Funktionen bilden.

Dabei ist

$$p_x : \Theta_{2x} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \varphi \sin \theta, \quad (1)$$

$$p_y : \Theta_{2x} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \varphi \sin \theta, \quad (2)$$

$$p_z : \Theta_{2x} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta. \quad (3)$$

Lösung.

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \theta \Theta_{l,m}^2(\theta, \varphi) = 1 \quad (4)$$

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \Theta_{l,m}^2(\theta, \varphi) \Theta_{l',m'} = 0 \quad (5)$$

Satz 1.11 Zeigen Sie, daß das Produkt aus einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Eigenfunktion stets Null ergibt!

Lösung. Es soll gezeigt werden, daß

$$\int \psi_s \phi_{as} d^3x = 0. \quad (1)$$

Dazu verwenden wir

$$\psi(x) = \psi(-x) \quad (2.1)$$

und

$$\phi(x) = -\phi(-x). \quad (2.2)$$

Beweis (in einer Raumrichtung):

$$\int_{-a}^{+a} \psi(x)\phi(x)dx = \int_{-a}^0 \psi(x)\phi(x)dx + \int_0^{+a} \psi(x)\phi(x)dx. \quad (3)$$

$$\int_{-a}^{+a} \psi(x)\phi(x)dx = \int_0^{+a} \psi(-x)\phi(-x)dx + \int_0^{+a} \psi(x)\phi(x)dx. \quad (4)$$

$$\int_{-a}^{+a} \psi(x)\phi(x)dx = -\int_0^{+a} \psi(x)\phi(x)dx + \int_0^{+a} \psi(x)\phi(x)dx = 0. \quad (5)$$

Satz 1.12 Konstruieren Sie den Schnitt der yz -Ebene durch die Äquipotentialfläche von $\psi(2p_z) = \text{const}$. Dazu ist in Richtung ϑ der Abstand ρ so zu wählen, daß $\rho \cdot e^{-1/2\rho} = K / \cos \vartheta$; $K = 0, 1$. Die ρ -Werte sind durch graphische Darstellung der Funktion $\rho \cdot e^{-1/2\rho}$ zu ermitteln, der Radialanteil R_{21} ist

$$R_{21}(r) = \sqrt[3]{\frac{Z}{a_0}} \frac{r}{2\sqrt{6}} e^{-1/2r}, \quad (1)$$

wobei $r = Z\rho/a_0$ mit Z der Kernladungszahl, ρ dem Abstand zum Kern in Å und a_0 der BOHRsche Radius, und der Winkelanteil Θ_{1z} ist

$$\Theta_{1z}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta. \quad (2)$$

Lösung. Die $2p_z$ -Atombahnfunktion lautet:

$$\psi(2p_z) = R_{21} \cdot \Theta_{1z} = \sqrt[3]{\frac{Z}{a_0}} \frac{r}{2\sqrt{6}} e^{-1/2r} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta = \frac{1}{K} \cdot \rho \cdot e^{-1/2\rho} \cdot \cos \vartheta. \quad (3)$$

Zunächst werden die ρ -Werte ermittelt, die in Polarkoordinaten in Richtung ϑ abzutragen sind; sie werden mit $K = 0, 1$ aus der Beziehung

$$\frac{0, 1}{\cos \vartheta} = \rho \cdot e^{1/2\rho} \quad (4)$$

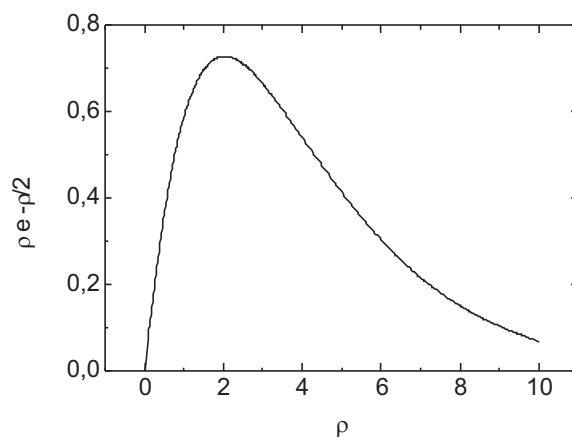


Abb. 1.12. Darstellung des Radialanteils der Wellenfunktion $2p_z$.

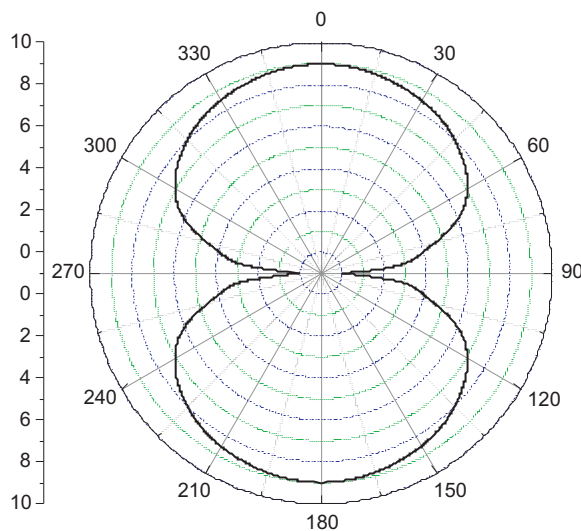


Abb. 1.13. Schnitt durch die yz -Ebene der Funktion $\psi(2p_z) = \text{const.}$ Besonders auffällig ist die bauchige Form, die in krassem Gegensatz zu Abbildungen von p -Orbitalen in vielen Lehrbüchern steht.

erhalten (s. Abb. 2.1).

Dies ist nun mit der Cosinus-Funktion zu falten, und im Polardiagramm erhält man Abb. 2.2, in der die Werte der Atombahnfunktion $2p_z$ in der yz -Ebene als Funktion von ϑ dargestellt sind.

2 Mehrelektronen-Atome

Wir werden in diesem Kapitel die Wechselwirkung zwischen Elektronen in einem Atom mit der Störungsrechnung 1. Ordnung erfassen und die Aufbauprinzipien des Periodensystems der Elemente besprechen.

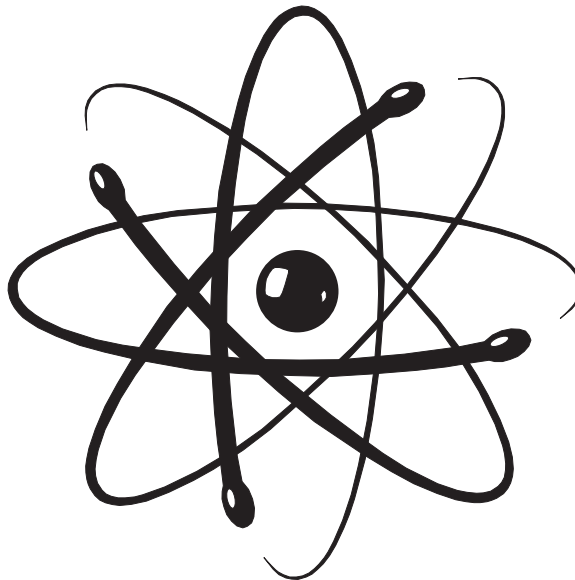


Abb. 2.1. Ein Mehrelektronenatom in einer mehr künstlerischen Darstellung. Die Elektronen bewegen sich auf elliptischen Planetenbahnen um den Kern.

2.1 Zweielektronenatome: Das Helium-Atom

2.1.1 Einleitung

Wir betrachten nun den Fall eines He-Atoms, wobei die Elektronen sich in der nullten Näherung gegenseitig weder quantenmechanisch noch elektrostatisch beeinflussen sollen. Diese Störung wird als Störung 1. Ordnung im zweiten Schritt betrachtet. Dabei tragen die Koordinaten des Elektrons 1 die Indizes „1“, die des Elektrons 2 die Indizes „2“. Wir stellen die SCHRÖDINGER-Gleichung auf:

$$\mathbf{H}\psi(r_1; r_2) = E\psi(r_1; r_2), \quad (2.1)$$

wobei $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ und der HAMILTON-Operator

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V_1 + V_2 + V_{12}, \quad (2.2)$$

mit V_1, V_2 der potentiellen Energie des Elektrons 1 bzw. 2 im Kernfeld, beides also anziehende Kräfte, und V_{12} die zwischen den beiden Elektronen, in diesem Fall abstoßende, Kraft sind (Abb. 2.2). V_{12} wird als *Störglied* bezeichnet und berücksichtigt die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen. Ohne diesen Term könnte man die Eigenwertgleichung (2.1) mittels des LAPLACESchen Produktansatzes separieren und exakt lösen.

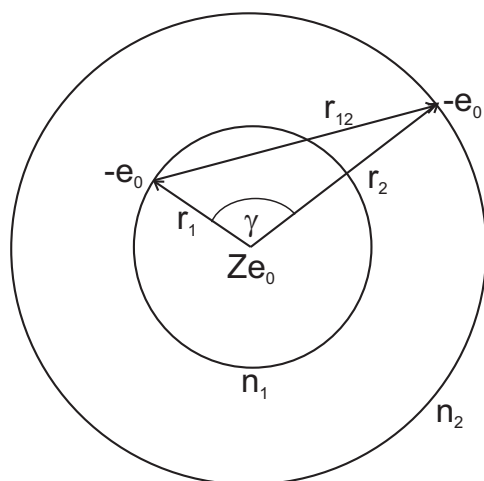


Abb. 2.2. Zur Geometrie des Helium-Atoms. Die Länge r_{12} ist die Differenz der Ortsvektoren \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 und ist nach dem Cosinussatz $\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \gamma}$.

2.1.2 0. Näherung: Vernachlässigung des Störglieds

2.1.2.1 Austauschentartung. Bei Vernachlässigung des Störglieds erhalten wir

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V_1 + V_2 \right] \Psi = E\Psi. \quad (2.3)$$

Diese Gleichung besitzt andere Lösungen als Gl.(2.1), was durch die Verwendung von Ψ anstelle von ψ ausgedrückt sein soll. Mit dem LAPLACESchen Produktansatz

$$\Psi(r_1; r_2) = \Psi(1, 2) = u(1)v(2) \quad (2.4)$$

mit

$$u(1) = u(r_1) \wedge v(2) = v(r_2), \quad (2.5)$$

den Eielektronen-Bahnfunktionen

$$u(1) = \Psi_{n_1, l_1, m_1} \wedge v(2) = \Psi_{n_2, l_2, m_2} \quad (2.6)$$

für das Elektron 1 bzw. das Elektron 2, die sich in zwei verschiedenen Bahnfunktionen befinden sollen. Daraus werden die zwei unabhängigen Gleichungen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V_1 \right] u(1) = E(1)u(1), \quad (2.7.1)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_2 \right] v(2) = E(2)v(2), \quad (2.7.2)$$

was die Eigenwertgleichungen für das ungestörte H-Atom sind. Also gibt es die Lösungen (Eigenwerte)

$$E_{n_1}(1) = Z^2 E_{n_1}(H) \wedge E_{n_2}(2) = Z^2 E_{n_2}(H) \quad (2.8.1)$$

und die gesamte Energie berechnet sich nach

$$E(1, 2) = E_{n_1}(1) + E_{n_2}(2) = Z^2 [E_{n_1}(H) + E_{n_2}(H)] = E^0. \quad (2.8.2)$$

Zur Energie $E(1, 2)$ gehört aber noch ein zweiter Zustand, in dem das erste Elektron die Energie E_{n_2} und das zweite Elektron die Energie E_{n_1} besitzen. Da die Elektronen ununterscheidbar sind, muß aus Gln. (2.6) zusätzlich folgen:

$$u(2) = \Psi_{n_2, l_2, m_2} \wedge v(1) = \Psi_{n_1, l_1, m_1}; \quad (2.9)$$

und die Wellenfunktion dieses Zustands ist wiederum das Produkt der Einzelfunktionen:

$$\Psi(2, 1) = u(2)v(1) = \Psi_{n_2, l_2, m_2} \Psi_{n_1, l_1, m_1} \quad (2.10)$$

die ebenfalls eine Lösung dieses Problems sein muß, o. B. d. A. alle Linearkombinationen:

$$\Psi = a\Psi(1, 2) + b\Psi(2, 1) = au(1)v(2) + bu(2)v(1), \quad (2.11)$$

mit a, b Konstanten. Zu dem Niveau $E_{n_1} + E_{n_2}$ des ungestörten Systems gehören also zwei Eigenzustände $\Psi(1, 2)$ und $\Psi(2, 1)$, die sich durch die Vertauschung der Zustände des Elektrons (1) mit dem Elektron (2) unterscheiden. Folglich ist dieser Zustand zweifach entartet. Da es sich um einen Austausch der Koordinaten handelt, wird diese Entartung als *Austauschentartung* bezeichnet.

2.1.2.2 Koeffizientenbestimmung. Wie groß sind die beiden Koeffizienten? Da die Elektronen ununterscheidbar sind, ist die Wahrscheinlichkeit, daß Elektron 1 im Volumenelement d^3x_1 und das Elektron 2 im Volumenelement d^3x_2 ist, gleich der Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron 2 im Volumenelement d^3x_1 und das Elektron 1 im Volumenelement d^3x_2 sich aufhalten, also

$$a^2 \Psi^2(1, 2) d^3x_1 d^3x_2 = b^2 \Psi^2(2, 1) d^3x_1 d^3x_2, \quad (2.12.1)$$

woraus sofort $a = \pm b$ folgt. Unter Beachtung der Eigenschaft der Normiertheit verringert sich der mögliche Satz der Linearkombinationen auf

$$a = \pm b = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (2.12.2)$$

und wir finden die beiden Lösungen (s für symmetrisch, a für antisymmetrisch)

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [u(1)v(2) + u(2)v(1)], \quad (2.13.1)$$

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [u(1)v(2) - u(2)v(1)], \quad (2.13.2)$$

Für den Fall $u = v$, also $n_1 l_1 m_1 = n_2 l_2 m_2$, ist $u(1)u(2)$ bereits eine symmetrische Funktion.

$|\Psi(1, 2)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das erste Elektron im Bereich d^3x_1 im Zustand n_1 und das zweite Elektron im Bereich d^3x_2 im Zustand n_2 befinden. Entsprechend ist $|\Psi(2, 1)|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das erste Elektron im Bereich d^3x_1 im Zustand n_2 und das zweite Elektron im Bereich d^3x_2 im Zustand n_1 befinden. Wären die Eigenzustände $\Psi(1, 2)$ und $\Psi(2, 1)$ voneinander unabhängig, dann wäre bei Gleichwahrscheinlichkeit der Besetzung der beiden Eigenzustände die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Elektron (1) im Volumenelement d^3x_1 und das Elektron (2) im Volumenelement d^3x_2 befinden, einfach

$$dW_{12} = \frac{1}{2} [|\Psi(1, 2)|^2 + |\Psi(2, 1)|^2] d^3x_1 d^3x_2. \quad (2.14.1)$$

In Wirklichkeit sind die beiden Eigenzustände aber nicht voneinander unabhängig, und wir erhalten die Gesamtfunktion (2.13). Da die Wellenfunktionen $\Psi(1, 2)$ und $\Psi(2, 1)$ in bestimmten Phasenbeziehungen zueinander stehen, ist das Ergebnis im Term für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein *Interferenzterm*

$$dW'_{12} = |\Psi|^2 d^3x_1 d^3x_2 = dW_{12} \pm \frac{1}{2} [\Psi(1, 2)\Psi^*(2, 1) + \Psi^*(1, 2)\Psi(2, 1)] d^3x_1 d^3x_2, \quad (2.14.2)$$

der zur *Austauschenergie* führt (s. a. I, Kap. 2).

2.1.3 2. Näherung: Berücksichtigung des Störglieds

Wir betrachten nun die Einführung des zweiten Elektrons als Störung 1. Ordnung (Teil I, Abschn. 4.6). Die gestörten Energieeigenwerte ergeben sich in dieser Nomenklatur zu

$$E'_k = \int \psi_k^* \mathbf{H}' \psi_k d^3x. \quad (2.15)$$

Wir setzen nach den Regeln der Störungsrechnung 1. Ordnung an mit der ungestörten Elektronenbahnfunktion, die wir in Gln. (2.14) bestimmt haben:

$$\psi^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [u(1)v(2) \pm u(2)v(1)]. \quad (2.16)$$

Mit dem Störoperator

$$\mathbf{H}' = \frac{e_0^2}{r_{12}} \quad (2.17)$$

erhalten wir für den gestörten Eigenwert der Energie

$$E'_k = \frac{1}{2} e_0^2 \int_{V_1} \int_{V_2} \{ [u(1)v(2)]^2 + [u(2)v(1)]^2 \pm 2u(1)u(2)v(1)v(2) \} \frac{1}{r_{12}} d^3x_1 d^3x_2. \quad (2.18)$$

Wegen der Symmetrie in der gegenseitigen Störung gilt

$$[u(1)v(2)]^2 = [u(2)v(1)]^2, \quad (2.19)$$

so daß sich Gl. (2.18) zu

$$E'_k = e_0^2 \int_{V_1} \int_{V_2} \{ [u(1)v(2)]^2 \pm u(1)u(2)v(1)v(2) \} \frac{1}{r_{12}} d^3x_1 d^3x_2. \quad (2.20)$$

vereinfacht. Mit den Bezeichnungen

$$K = e_0^2 \int_{V_1} \int_{V_2} [u(1)v(2)]^2 \frac{1}{r_{12}} d^3x_1 d^3x_2 \quad (2.21.1)$$

und

$$A = e_0^2 \int_{V_1} \int_{V_2} u(1)u(2)v(1)v(2) \frac{1}{r_{12}} d^3x_1 d^3x_2 \quad (2.21.2)$$

finden wir aus Gl. (2.20)

$$E'_k = K \pm A. \quad (2.22)$$

K , das sog. COULOMB-Integral, kann als COULOMB-Term der beiden Elektronen gedeutet werden, die mit der Dichte $|\psi_{n_1}(r_1)|^2$ bzw. $|\psi_{n_2}(r_2)|^2$ im Raum verteilt sind. Es ist also positiv wegen der abstoßenden Charakteristik der beiden gleichsinnig geladenen Elektronen. A ist das Austauschintegral, ebenfalls positiv.

Im Gegensatz zum COULOMB-Integral, der COULOMBSchen WW zweier „verschmierter“ Elektronen, ist die *Austauschenergie* eine rein quantenmechanische Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen, deren jedes sich im gemischten Zustand 1 und 2 befindet. Der Begriff *Austausch* rührt von der Analogie zu gekoppelten Pendeln her, die bei starker Kopplung gegenseitig ihre Energie so weit übertragen, also austauschen, können, daß jeweils eines zeitweise sich in Ruhe befindet. Und wie beim Pendelversuch dieser Effekt maximal ist, wenn die Eigenfrequenzen der beiden Pendel übereinstimmen, ist es auch hier. **Diese Analogie gilt nur deswegen, weil die Elektronen die Eigenschaft einer Welle besitzen** (Abb. 2.3).

Wir finden also zwei Eigenfunktionen und zwei Eigenwerte

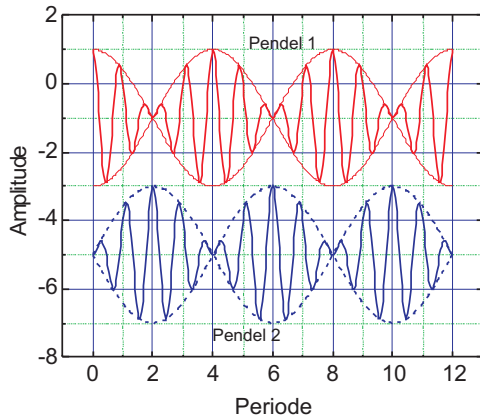


Abb. 2.3. Schwebung gekoppelter Pendel mit Phasensprung beim Nulldurchgang derselben.

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [u(1)v(2) + u(2)v(1)], \quad (2.23.1)$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [u(1)v(2) - u(2)v(1)], \quad (2.23.2)$$

$$E_s = E^0 + K + A, \quad (2.24.1)$$

$$E_a = E^0 + K - A. \quad (2.24.2)$$

2.1.4 Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen

Für Helium ist $u = v$ mit den Quantenzahlen $nlm = 100$, damit ist einzige den tiefsten Zustand des He-Atoms beschreibende Wellenfunktion symmetrisch [s. Gln. (2.23)], die beiden Beiträge der Gln. (2.22) sind gleich, und die Störenergie beträgt

$$E'_k = e_0^2 \int_{V_1} \int_{V_2} [u(1)u(2)]^2 \frac{1}{r_{12}} d^3x_1 d^3x_2. \quad (2.25)$$

Für die Lösung arbeitet man mit dem Cosinus-Satz:

$$r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \gamma \quad (2.26)$$

und legt die z -Achse parallel zu \mathbf{r}_1 (Abb. 2.2). Um (2.25) über den Winkel zu integrieren, beachten wir

$$I = \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2x}} = \begin{cases} \frac{2}{r_2}, & \text{wenn } r_1 < r_2 \\ \frac{2}{r_1}, & \text{wenn } r_1 > r_2 \end{cases}, \quad (2.27)$$

und weiter ist der Ausdruck $[u(1)u(2)]^2$ bezgl. der Veränderlichen r_1 und r_2 symmetrisch. Für $r_1 \gg r_2$ substituieren wir den Radius r_1 durch r_2 und *vice versa*:

$$I = \begin{cases} \frac{4}{r_2}, & \text{wenn } r_1 < r_2 \\ 0, & \text{wenn } r_1 > r_2 \end{cases}. \quad (2.28)$$

So erhalten wir für die COULOMBSche Wechselwirkung

$$K = \frac{32Z^6 e_0^2}{a_0^6} \int_0^\infty r_1^2 dr_1 e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}} \int_0^\infty r_2^2 dr_2 e^{-\frac{2Zr_2}{a_0}} \quad (2.29)$$

Die Integration über r_1 und r_2 ergibt schließlich

$$K = \frac{5}{8} \frac{Z e_0^2}{a_0} = 34,0 \text{ eV}. \quad (2.30)$$

Damit beträgt die Gesamtenergie unter Berücksichtigung von [s. Gl. (2.8.2)]

$$E^0 = \frac{Z^2 e_0^2}{a_0} = 2 \cdot 54,4 \text{ eV} = 108,8 \text{ eV}, \quad (2.31)$$

oft als *Nullpunktsenergie* bezeichnet,

$$E = E^0 + K = -\frac{Z^2 e_0^2}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{Z e_0^2}{a_0} = -74,8 \text{ eV}. \quad (2.32)$$

Der experimentell bestimmte Wert liegt bei $-78,88 \text{ eV}$ ($24,48 \text{ eV} + 54,4 \text{ eV}$). Diese schlechte Übereinstimmung ist wesentlich durch die Größe der Störung im Verhältnis zur Nullpunktsenergie gegeben (das Verhältnis $\frac{K}{E^0}$ ist etwa $\frac{1}{3}$), im Gegensatz zur eingangs gestellten Forderung.

2.2 Mehrelektronenatome

Verallgemeinert können wir nun feststellen, daß wir bei fehlender Wechselwirkung zwischen den einzelnen geladenen Partikeln in einem Mehrelektronen-Atom die Wellenfunktion als Produkt von Eielektronen-Bahnfunktionen anschreiben könnte:

$$\Psi = \psi_a(1)\psi_b(2)\dots\psi_k(n), \quad (2.33)$$

wobei jede Wellenfunktion ψ die Koordinaten eines Elektrons i enthielte. Tatsächlich müssen aber für Mehrelektronensysteme Elektronenabstoßungsterme e_0^2/r_{ij} als Teil der potentiellen Energie in die Wellenfunktionen eingesetzt werden. Ein Elektron i , das sich in einem Feld eines Kerns, aber mehrerer, in diesem Falle von j , Elektronen, bewege, wird durch all diese Ladungen elektrostatisch beeinflusst:

$$V_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\frac{Z e_0^2}{r_i^2} |\mathbf{r}_i| + \sum_{i \neq j} \frac{e_0^2}{r_{ij}^2} |\mathbf{r}_{ij}|. \quad (2.34.1)$$

Dabei ist \mathbf{r}_i die Entfernung des Elektrons i vom Kern und die \mathbf{r}_{ij} sind die Abstände zwischen Elektron i und den anderen Elektronen. Mittelt man nun die Positionen der

Elektronen $j \neq i$, erhält man eine mittlere abstoßende Wechselwirkung, und es gibt nur mehr die Abhängigkeit vom Radiusvektor \mathbf{r}_i :

$$V_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{Ze_0^2}{r_i^2}|\mathbf{r}_i| + \left\langle \sum_{i \neq j} \frac{e_0^2}{r_{ij}^2}|\mathbf{r}_{ij}| \right\rangle. \quad (2.34.2)$$

Da die Orbitale meist nicht-radiale Symmetrie aufweisen, erweist es sich als notwendig, die Annahme zu treffen, daß $V_i(\mathbf{r}_i)$ über alle Raumrichtungen gemittelt werden kann, um ein Zentralpotential $V(r_1)$ zu erhalten. *Die AOs sind Einelektronen-Bahnfunktionen, die Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung sind mit einem gemittelten Potential anstelle von $\frac{e_0^2}{r}$.*

Dieser Ansatz, die Vielelektron-SCHRÖDINGER-Gleichung mit einem gemittelten Potential auf die Einelektronen-Funktion zurückzuführen, wurde als erstes von HARTREE und FOCK propagiert. Sie ist als Methode des **Self Consistent Field** bekannt (SCF). Als AOs waren verschiedene Funktionen in Gebrauch, u. a. welche, bei denen n nur über $n - l - 1$ die Zahl der Kugelknotenflächen ausweist (das ist die sog. radiale Quantenzahl), allerdings sahen die Funktion den Einelektronenfunktionen sehr ähnlich und wurden auch so benannt. Später schlug SLATER Wellenfunktionen vor, die nach ihm benannten SLATER-Type Orbitals (STOs), die lange Jahre im Einsatz waren und sich von den Einelektronen-Bahnfunktionen wesentlich dadurch unterscheiden, daß sie

- keine Kugelknotenflächen aufwiesen,
- zueinander nicht orthogonal waren, und es damit
- keinen einfachen algebraischen Zusammenhang zwischen n und E gab.

Ihre prinzipielle Form ist

$$\psi_{nlm} = \left(\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{2n!} \right)^{1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (2.35)$$

wobei n die Hauptquantenzahl ist. Auch mit ihnen wurden in einer sog. SCF-Schleife die Eigenwerte der Energie bis zur Konstanz iterativ den gemessenen Werten approximiert.¹ Dies gelingt in erster Linie durch Variation der Veränderlichen ζ , die nach den SLATERSchen Regeln hauptsächlich das Verhältnis von effektiver Kernladungszahl und Hauptquantenzahl ist. Insbesondere erweist sich, daß AOs gleicher Hauptquantenzahl n , aber unterschiedlicher Nebenquantenzahl l nicht entartet sind (s. Abschn. 2.3).

Auf qualitativem Niveau argumentierend, werden wir einen Satz vorhandener Atombahnfunktionen verwenden, um Elektronen einzufüllen. Dabei machen wir vom Aufbauprinzip Gebrauch.

¹Wir werden im Kapitel 4 sehen, daß der gemessene Wert durch Verwendung mangelhafter Eigenfunktionen nie erreicht werden kann (Variationsprinzip).

2.3 Das Aufbauprinzip

- PAULI-Prinzip: Jeder Zustand, d.h. jedes durch eine zugelassene Kombination von Quantenzahlen definiertes Orbital ψ_n , kann maximal zwei Elektronen mit antiparallelem Spin aufnehmen.
- HUNDSche Regel: Zustände, deren Eigenwerte entartet sind, werden zunächst mit je einem Elektron gleichen Spins besetzt. Sind alle entarteten (energetisch gleichen) Zustände einfach besetzt, wird durch Elektronen mit entgegengesetztem Spin weiter aufgefüllt (Abb. 2.4).

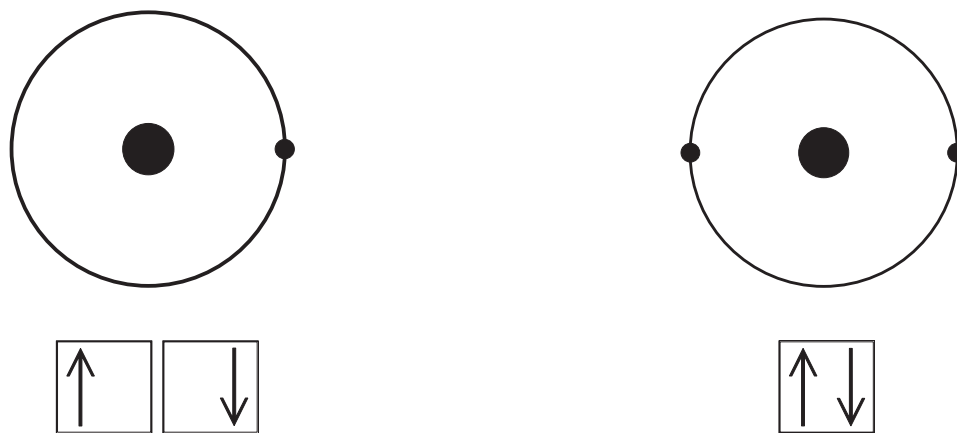


Abb. 2.4. Wasserstoff weist ein Elektron auf, Helium zwei. Der Spin des Elektrons im Wasserstoff kann sich in zwei Richtungen einstellen: Dublett (Entartung wird im elektrischen oder magnetischen Feld aufgehoben: STARK- bzw. ZEEMAN-Effekt). Im Helium dagegen ist es wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen gleich: Singulett.

2.4 Effektive Kernladungszahl

A(tomic) O(rbital)s (**AO**) wasserstoffähnlicher Atome werden unter Beachtung von PAULI-Verbot und HUNDScher Regel besetzt. Bei Vernachlässigung der WW würde gelten:

$$E_G = \sum_n b_n E_n(Z), \quad (2.36)$$

$$d\rho = e_0 \left[\sum_n b_n \psi_n^2(x, y, z) \right] dV, \quad (2.37)$$

wobei

$$E_n(Z) = -13,60 \frac{Z^2}{n^2} [\text{eV}]. \quad (2.38)$$

Beispiel 2.1 He-Atom: 2 Elektronen besetzen das 1s-Niveau. Ein Elektron hat die Energie $-54,4$ eV, 2 also $-108,8$ eV. Tatsächlich ist das Ionisierungspotential für die 2. Ionisation $+54,4$ eV, für die erste dagegen nur $+24,6$ eV! Die Differenz von $29,8$ eV ist in der fehlenden WW zwischen den beiden Elektronen zu suchen. Näherung: die mittlere Energie pro Elektron ist das arithmetische Mittel der Ionisierungspotentiale:

$$\langle E_{\text{eff},1s} \rangle = -\frac{E_{\text{ion},1} + E_{\text{ion},2}}{2} = -39,5 \text{ eV}; \quad (2.39)$$

Die Elektronen befinden sich in einem fiktiven Kernfeld, das durch die effektive Kernladungszahl Z_{eff} charakterisiert wird, **und treten dafür nicht in Wechselwirkung!**

Mit Gl. (2.39) errechnen wir für Z_{eff} :

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{n^2 \times \langle E_{\text{eff},n} \rangle}{-13,6}} = \sqrt{\frac{-39,5}{-13,6}} = 1,7; \quad (2.40)$$

und wir bezeichnen die Differenz zwischen der wirklichen und der effektiven Kernladung als **Abschirmung A**:

$$A = Z - Z_{\text{eff}}; Z_{\text{eff}} = Z - A. \quad (2.41)$$

Die Wechselwirkungs-Energie von $29,8$ eV entspricht also einer elektrostatischen Wechselwirkung (oder einem mittleren Abstand der beiden Elektronen) von

$$-29,8 \text{ eV} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \Rightarrow r = 0,5 \text{ \AA}. \quad (2.42)$$

Zur Abschirmung A eines Elektrons der Hauptquantenzahl n und der Nebenquantenzahl l tragen sowohl die Elektronen der tiefer liegenden als auch der gleichen Schale bei. Diese Beiträge A_i sind von der Kernladung weitgehend unabhängig und sind vor langen Jahren von SLATER bestimmt worden (Tab. 2.1).

Tabelle 2.1. Abschirmungsbeitrag A_i durch ein Elektron im AO $n_k l_i$ nach SLATER

	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p
1s	0,30	0	0	0	0
2s, 2p	0,85	0,35	0	0	0
3s, 3p	1,00	0,85	0,35	0	0
3d	1,00	1,00	1,00	0,35	0
4s, 4p	1,00	1,00	1,00	0,85	0,35

Elektronen gleicher Hauptquantenzahl n , aber verschiedener Nebenquantenzahl l wird die gleiche effektive Kernladungszahl Z_{eff} zugeordnet. Wie aus Tab. 2.1 ersichtlich, sind die **p -Elektronen im Durchschnitt vom Kern weiter entfernt als die s -Elektronen. Folglich wirkt auf sie eine kleinere Kernladung. Die Folge ist, daß die für Eielektronen-Atome entarteten Energie-Eigenwerte gleicher Hauptquantenzahl n infolge der Elektronen-WW aufgespalten und mit zunehmender Nebenquantenzahl l nach höheren Energien verschoben werden (Abb. 2.5).**

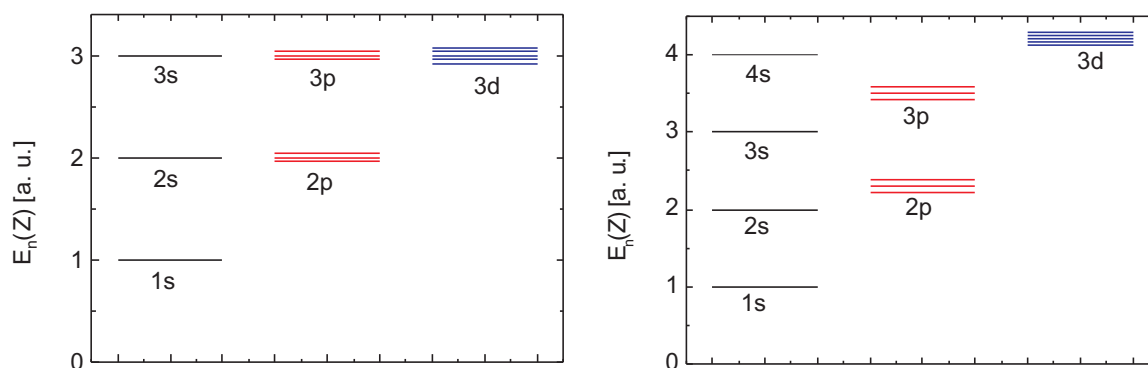


Abb. 2.5. Die für Eielektronen-Atome entarteten Energie-Eigenwerte gleicher Hauptquantenzahl n spalten infolge der Elektronen-WW auf und werden mit zunehmender Bahnquantenzahl l zu höheren Energien verschoben (qualitative Darstellung unter Nichtbeachtung der Höhe der Energie-Eigenwerte).

2.5 Aufgaben und Lösungen

Satz 2.1 Die einfachste Berechnung der effektiven Kernladungszahl Z_{eff} setzt das Ionisationspotential zu ihr in Beziehung nach Gl (3.9.3) im Skript I:

$$E_n(Z) = -\frac{13,6 \cdot Z_{\text{eff}}^2}{n^2}. \quad (1)$$

Vergleichen Sie diesen Wert für Na aus dem Wert des 1. Ionisationspotentials (5,14 eV) mit dem aus der Tabelle 2.1 ermittelten! Machen Sie dasselbe für die einzelnen Elektronen im Silicium!

Lösung. Aus Gl. (1) ermitteln wir einen Wert für Z_{eff} von 1,84; aus der Tabelle 2.1 ergibt sich dagegen ein Wert von 2,2.

$$A = 2 \cdot 1,0 + 8 \cdot 0,85 = 8,8 \Rightarrow Z_{\text{eff}} = Z - A = 2,2. \quad (2)$$

D. h. die Kernladung ($Z = 11$) wird durch die zehn Rumpfelektronen nicht auf eine, sondern nur auf 2,2 Restladungen abgeschirmt; es bleibt also eine Überschlußladung

Tabelle 2.2. Abschirmungsbeitrag A_i durch ein Elektron im AO $n_k l_i$ nach SLATER

	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p
1s	0,30	0	0	0	0
2s, 2p	0,85	0,35	0	0	0
3s, 3p	1,00	0,85	0,35	0	0
3d	1,00	1,00	1,00	0,35	0
4s, 4p	1,00	1,00	1,00	0,85	0,35

von lediglich 1,2 übrig: die Abschätzung nach SLATER kompensiert also über. Ohne diese Ladung betrüge das Ionisierungspotential

$$E_{\text{Ion}} = \frac{13,6}{n^2 = 9} = 1,51 \text{ eV.} \quad (3)$$

Für Silicium mit der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ergeben sich die effektiven Kernladungszahlen zu

- das 1s-Elektron: $1 \cdot 0,30 \Rightarrow 14 - 0,3 = 13,70$;
- die 2s, 2p-Elektronen: $2 \cdot 0,85 + 7 \cdot 0,35 \Rightarrow 14 - 4,15 = 9,85$;
- die 3s, 3p-Elektronen: $2 \cdot 1,00 + 8 \cdot 0,85 + 3 \cdot 0,35 \Rightarrow 14 - 9,85 = 4,15$.

Auch hier wieder finden wir eine mangelhafte Abschirmung der Valenzelektronen durch die Elektronen in den inneren Schalen (hier für $n = 2$). Nur dadurch kommt für die Valenzelektronen ein Wert heraus, der größer als 4 ist. Bei perfekter Abschirmung durch die Elektronen in den inneren Schalen würden wir eine effektive Kernladungszahl von nur 2,95 beobachten.

Satz 2.2 Zeigen Sie mit den Werten aus Tab. 2.2, daß für die Zweielektronensysteme He, Li⁺, Be²⁺, B³⁺, C⁴⁺, N⁵⁺ und O⁶⁺ die Differenz zwischen 1. und 2. Ionisierungsenergie eine einfache Funktion der Kernladungszahl Z ist. Bestimmen Sie mittels graphischer Auftragung die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms.

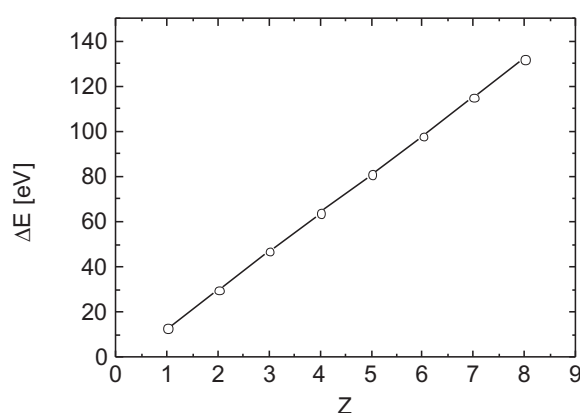
Lösung. Dazu ist zunächst die Kenntnis der Ionisierungspotentiale erforderlich, die in Tab. 2.2 zusammengestellt sind. Die Extrapolation ergibt dann für Wasserstoff $\Delta = 29,8 - 17,0 = 12,8 \text{ eV}$; damit ergibt sich die Ionisierungsenergie des Wasserstoffanions (Hydridions) zu

$$I_{\text{H}^-} = I_{\text{H}} - \Delta = 13,6 - 12,8 = +0,8 \text{ eV.} \quad (1)$$

Zur Entfernung des Elektrons aus dem Hydridion muß also Energie aufgewendet werden, umgekehrt wird Energie bei der Bildung von H⁻ frei! Diese Energie ist allerdings nur ein Teil bei der Bestimmung der Gesamtenergie einer Reaktion. Da ja auch die Dissoziationsenergie des molekularen Wasserstoffs mit eingeht, ist die Hydridbildung aus dem Element insgesamt eine endotherme Reaktion [?].

Tabelle 2.3. Differenzen zwischen 1. und 2. *s*-Elektronen-Ionisierungspotential für He und die Elemente der 1. Periode.

Energie [eV]	He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺	N ⁵⁺	O ⁶⁺
$E_{\text{ion},1}$	24,58	75,62	153,9	259,3	392,0	551,9	739,1
$E_{\text{ion},2}$	54,40	122,4	217,7	340,1	489,8	666,8	871,1
Δ	29,8	46,8	63,8	80,8	97,8	114,9	132,0
Inkrement		17,0	17,0	17,0	17,0	17,1	17,1

**Abb. 2.6.** Differenzen zwischen 1. und 2. Ionisierungsenergie als Funktion der Kernladungszahl Z .

Satz 2.3 Berechnen Sie für diese Zweielektronensysteme die Wechselwirkung der beiden Elektronen in der *K*-Schale. Wie groß sind die effektiven Kernladungszahlen und die Abschirmungen? Verwenden Sie dazu die Gln. 1 – 3 für die Ionisierungsenergie wasserstoffähnlicher Atome, die effektive Kernladungszahl Z_{eff} und die Abschirmung A ($\propto Z^2$, Abschirmung A):

$$\langle E_{\text{Ion}} \rangle = -\frac{I_1 + I_2}{2} \quad (1)$$

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{\langle E_{\text{Ion}} \rangle n^2}{13,6}} \quad (2)$$

$$A = Z - Z_{\text{eff}}! \quad (3)$$

Lösung. Bei Vernachlässigung jeglicher Wechselwirkung zwischen den Elektronen müßte zur Ionisation jedes der beiden *2s*-Elektronen das 2. Ionisierungspotential I_2 aufgebracht werden. Der geringere Energieaufwand zur Ionisation des ersten *2s*-Elektrons ist auf die WW zurückzuführen und entspricht den Werten in Tab. 2.1.

Die Ionisierungsenergien wasserstoffähnlicher Atome, effektive Kernladungszahl Z_{eff} und Abschirmung A berechnen sich nach Gln. 1 – 3 ($\propto Z^2$, Abschirmung A) zu den Werten in Tabelle 3.2.

Tabelle 2.4. Mittlere Ionisierungspotentiale, effektive Kernladungszahlen und Abschirmung für die Elemente der 1. Periode.

	He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺	N ⁵⁺	O ⁶⁺
$\langle E_{\text{ion}} \rangle$							
[eV]	39,5	99,0	185,8	299,7	440,9	609,3	805,1
Z_{eff}	1,7	2,7	3,7	4,7	5,7	6,7	7,7
A	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Die Abschirmung der beiden übriggebliebenen $1s$ -Elektronen ist in dieser Näherung folglich von der jeweiligen Kernladung unabhängig!

3 Molekülorbitale (MOs)

Wir werden in diesem Kapitel die Molekülbildung an Hand des H_2^+ -Ions studieren, und zwar in zwei Etappen: Mit den bekannten Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms konstruieren wir ein System von LCAO-MOs, führen das Variationstheorem für den Fall unbekannter AOs ein und überlegen uns semiquantitativ, wie die allgemeine Lösung der LCAO-MOs aussehen muß und wie das spezielle Ergebnis für das H_2^+ -Ion ist. Dazu lernen wir den üblichen quantenchemischen Formalismus kennen, in dem die in der HÜCKEL-Näherung übliche Nomenklatur eingeführt wird.

3.1 LCAO-MOs

3.1.1 Motivation der Methode

AOs Φ sind *per definitionem* Einelektron-Eigenfunktionen. Diese AOs Φ können als (eine mögliche) Basis verwendet werden, um Mehrelektronen-Atome mittels des Aufbauprinzips zu beschreiben, wobei die Elektronen-WW in grober Näherung nur durch die effektive Kernladungszahl berücksichtigt wird. In einer chemischen Bindung bewegen sich die Elektronen unter dem Einfluß von mindestens 2 Atomrümpfen. Mit AOs unter Verwendung des Aufbauprinzips kann man daher zu einem einfachen Modell der chemischen Bindung gelangen, und die so entstehenden MOs bestehen aus Linearkombinationen von AOs gleichen Symmetrietyps: **LCAO-MO**.

3.2 Das H_2^+ -Ion

Wir wollen die Molekülbildung an Hand des einfachsten Moleküls, des H_2^+ -Ions, studieren, das man nahezu exakt berechnen kann. Grundzustand des H_2^+ -Molekülions, das aus den Atomen A und B bestehe:

$$\psi = c_A \Phi_{1s,A} + c_B \Phi_{1s,B}, \quad (3.1)$$

womit die Wahrscheinlichkeitsdichte sich berechnet zu

$$\psi^2 = c_A^2 (\Phi_{1s,A})^2 + 2c_A c_B \Phi_{1s,A} \Phi_{1s,B} + c_B^2 (\Phi_{1s,B})^2. \quad (3.2)$$

Da die beiden Atome ununterscheidbar sind, muß gelten

$$c_A^2 = c_B^2 \Rightarrow c_A = c_B \wedge c_A = -c_B, \quad (3.3)$$

womit für (3.1) mit den Normalisierungskonstanten N_g für die zu einem Inversionszentrum symmetrische (gerade) und N_u für die antisymmetrische (ungerade) Wellenfunktion sich die zwei Lösungen

$$\psi_g = N_g(\Phi_{1s,A} + \Phi_{1s,B}) \wedge \psi_u = N_u(\Phi_{1s,A} - \Phi_{1s,B}) \quad (3.4)$$

ergeben. Damit setzen sich die die Elektronenverteilung beschreibenden Quadrat der Wellenfunktionen aus jeweils drei Teilbeträgen zusammen (Abb. 3.1):

$$\psi_g^2 = N_g^2(\Phi_{1s,A}^2 + 2\Phi_{1s,A}\Phi_{1s,B} + \Phi_{1s,B}^2). \quad (3.5)$$

$$\psi_u^2 = N_u^2(\Phi_{1s,A}^2 - 2\Phi_{1s,A}\Phi_{1s,B} + \Phi_{1s,B}^2). \quad (3.6)$$

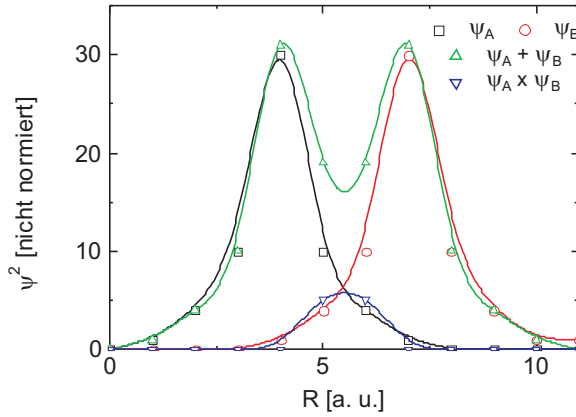


Abb. 3.1. Die Wechselwirkung der beiden Wasserstoffatome wird durch das Überlappungsintegral $S = \langle \psi_{1s,A} | \psi_{1s,B} \rangle$ verstärkt.

Normierung der Gln. (3.5) u. (3.6):

$$1 = \int_V \psi_g^2 dV \wedge 1 = \int_V \psi_u^2 dV \quad (3.7)$$

$$\int_V \psi_g^2 d^3x = N_g^2 \int_V (\Phi_{1s,A}^2 + 2\Phi_{1s,A}\Phi_{1s,B} + \Phi_{1s,B}^2) d^3x. \quad (3.8)$$

$$\int_V \psi_u^2 d^3x = N_u^2 \int_V (\Phi_{1s,A}^2 - 2\Phi_{1s,A}\Phi_{1s,B} + \Phi_{1s,B}^2) d^3x. \quad (3.9)$$

Φ_A und Φ_B sind bereits normiert, der Mischterm ist das sog. **Überlappungsintegral** S :

$$S = \int_V \Phi_{1s,A}\Phi_{1s,B}dV. \quad (3.10)$$

S ist der (relativen) Wahrscheinlichkeit proportional, das Elektron in der zusätzlichen Ladungswolke zwischen den Kernen anzutreffen. Mit Gln. (3.7) und (3.8/3.9):

$$1 = N^2(1 + 1 \pm 2S) \rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}}; \quad (3.11)$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}} (\Phi_{1s,A} \pm \Phi_{1s,B}). \quad (3.12)$$

Dies ist die normierte Eielektronen-Modell-Eigenfunktion ψ für **bindende (+) und antibindende (-) Wechselwirkung**. Mit dieser Eigenfunktion lassen sich die Anteile der potentiellen Energie genauer diskutieren.

3.2.1 Energiebetrachtung

Damit wirken folgende Kräfte zwischen den beiden Kernen und der negativen Ladungswolke:¹

- Abstoßung Kern A /Kern B ;
- Anziehung Kern A /Ladungswolke $N^2\Phi_{1s,A}^2$ ($= E_A$);
- Anziehung Kern B /Ladungswolke $N^2\Phi_{1s,B}^2$ ($= E_B$);
- Anziehung Kern A /Ladungswolke $N^2\Phi_{1s,B}^2$;
- Anziehung Kern B /Ladungswolke $N^2\Phi_{1s,A}^2$;
- Anziehung zwischen den Kernen A oder B und der Ladungswolke $2N^2\Phi_{1s,A}\Phi_{1s,B}$.

Diese Kräfte sind rein COULOMBScher Natur, **haben jedoch unterschiedliches Vorzeichen! Es existiert keinerlei Wechselwirkung zwischen den durch das Modell gegebenen negativen Teilwolken, da sie zusammen die Verteilung eines einzelnen Elektrons wiedergeben**. Dabei ist der HAMILTON-Operator

$$\mathbf{H} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 - \frac{e_0^2}{r_A} - \frac{e_0^2}{r_B} + \frac{e_0^2}{R} \quad (3.13)$$

mit r_A , r_B den Koordinaten des Elektrons im Zentralfeld A bzw. B und R dem Abstand der beiden Zentren A und B .

¹Der Begriff *Ladungswolke* suggeriert zwar, daß es sich um eine räumliche und/oder zeitliche Verschmierung von ganzen Elektronen handelt. Damit ist aber, wie im Abschn. 2.3 bemerkt, die Wahrscheinlichkeit $\psi^2 d^3x$ gemeint, im Volumenelement d^3x eine Punktladung $-e_0$ mit der Masse m_e anzutreffen.

3.2.1.1 Kern/Kern-Wechselwirkung.

$$V(R) = \frac{Z^2 e_0^2}{R}. \quad (3.14.1)$$

Mit

- V in atomaren Einheiten ($e_0^2/a_0 = 27,2 \text{ eV}$);
- e_0 in elektrostatischen Einheiten ($e_0 = 4,8 \times 10^{10} \text{ e.s.U.}$);
- R in atomaren Längeneinheiten ($a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ (BOHRscher Radius))

ergibt sich dann einfach

$$V(R) = \frac{Z^2}{R}, \quad (3.14.2)$$

für das Wasserstoffsystem also

$$V(R) = \frac{1}{R}. \quad (3.14.3)$$

3.2.1.2 Kern/Elektron-Wechselwirkung. Diese besteht aus zwei unterschiedlichen Beiträgen, der Störung eines nach Φ_A^2 verteilten Elektrons durch den Kern B oder umgekehrt (dabei ist der Abstand zwischen den Kernen durch die Koordinaten R gegeben, die Koordinaten des Elektrons durch die Koordinaten r , sog. *Coulombintegral*):

$$\int_V \frac{(-Ze_0) \cdot (e_0 \Phi_A \Phi_A dV)}{r} = -Ze_0^2 \int_V \frac{\Phi_A \Phi_A}{r} dV = K(R); \quad (3.15)$$

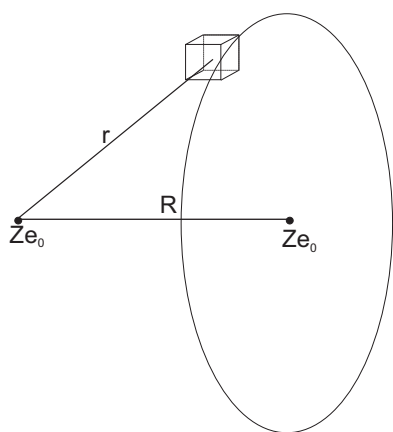


Abb. 3.2. Betrachtung zum COULOMB-Integral

$K(R) = -Ze_0^2 \langle \Phi_A | 1/r | \Phi_A \rangle = -Ze_0^2 \langle \Phi_B | 1/r | \Phi_B \rangle$: Die Energie eines H-Atoms unter dem störenden Einfluß eines zweiten Protons.

so daß man auch sagen kann, daß es die Störung eines Wasserstoffatoms durch ein Proton darstellt — diese Störung ist sehr klein, außer für sehr kurze Kern-Kern-Abstände — (Abb. 3.2), und der Wechselwirkung des nach $\Phi_A \Phi_B$ verteilten Elektrons mit jeweils einem der beiden Kerne (Austausch- oder Resonanzintegral, Abb. 3.3):

$$\int_V \frac{(-Ze_0) \times (e_0 \Phi_A \Phi_B) dV}{r} = -Ze_0^2 \int_V \frac{\Phi_A \Phi_B}{r} dV = A(R). \quad (3.16)$$

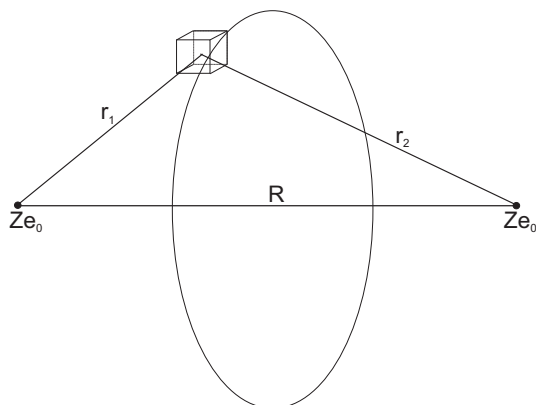


Abb. 3.3. Betrachtung zum Resonanz-Integral $A(R) = -Ze_0^2 \langle \Phi_A | 1/r | \Phi_B \rangle$: Die Energie der überlappenden Elektronenwolke im attraktiven Feld abwechselnd beider Kerne.

3.2.1.3 Zusammenführung. Der Beitrag 3.14 ist abstoßend, die Beiträge 3.15 und 3.16 anziehend.² Die Integrale S, K und A lassen sich für die $1s$ -Funktionen des H_2^+ in geschlossener Form ausrechnen, die ja die Form

$$\Phi(1s) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r/a_0} \quad (3.17)$$

aufweisen (mit R dem zwischenatomaren Abstand in atomaren Einheiten, die Herleitung erfordert die Zerlegung der Funktion (3.17) in ein dreifaches FOURIER-Integral) [4]³ (Abbn. 3.4 + 3.5, in a.u.):

$$S = \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle = e^{-R} \left(1 + R + \frac{1}{3} R^2 \right), \quad (3.18)$$

$$A(R) = -Z \langle \Phi_A | 1/r | \Phi_B \rangle = -(1 + R) e^{-R}, \quad (3.19)$$

$$K(R) = -Z \langle \Phi_A | 1/r | \Phi_A \rangle = -\frac{1}{R} \left[1 - e^{-2R}(1 + R) \right] : \quad (3.20)$$

²Für alle Werte $Z > 1$ sind (3.15) und (3.16) gegenüber 3.14 bereits so klein, daß keine stabile Bindung ermöglicht wird.

³Die FOURIER-Transformierte des abgeschirmten COULOMB-Potentials ist das YUKAWA-Potential

$$\frac{e^{-qr}}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{ikr}}{k^2 + q^2} d^3k, \quad (1)$$

was gleich der FOURIER-Transformierten des nicht abgeschirmten COULOMB-Potentials, dividiert durch die dielektrische Funktion

$$\varepsilon(k) = \frac{k^2 + q^2}{k^2} \quad (2)$$

ist [5].

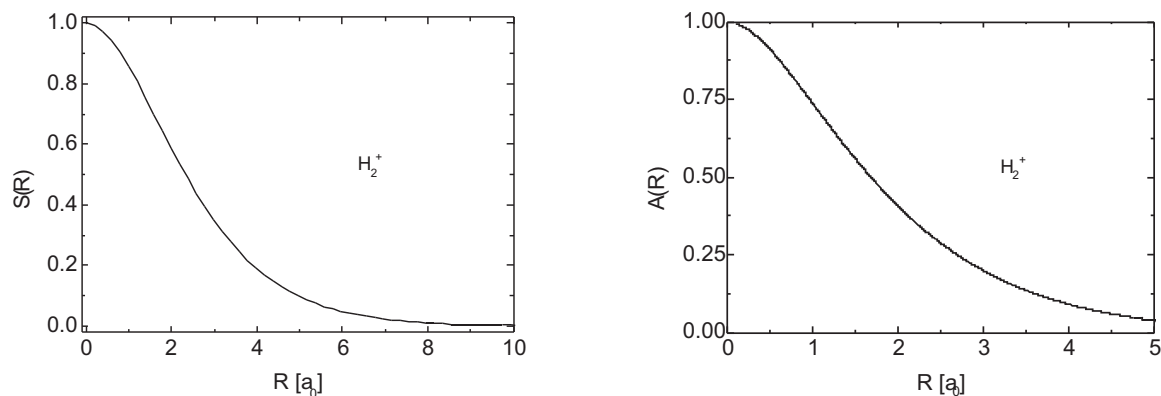


Abb. 3.4. Nach Gln. (3.18 + 3.19) bestimmte Integrale $S(R)$ und $A(R)$ für das H_2^+ (R in atomaren Einheiten). Für s -Zustände ist $S = 1$ bei $R = 0$ (negative Werte von R sind nicht erlaubt). Dort hat auch das Austauschintegral sein Maximum.

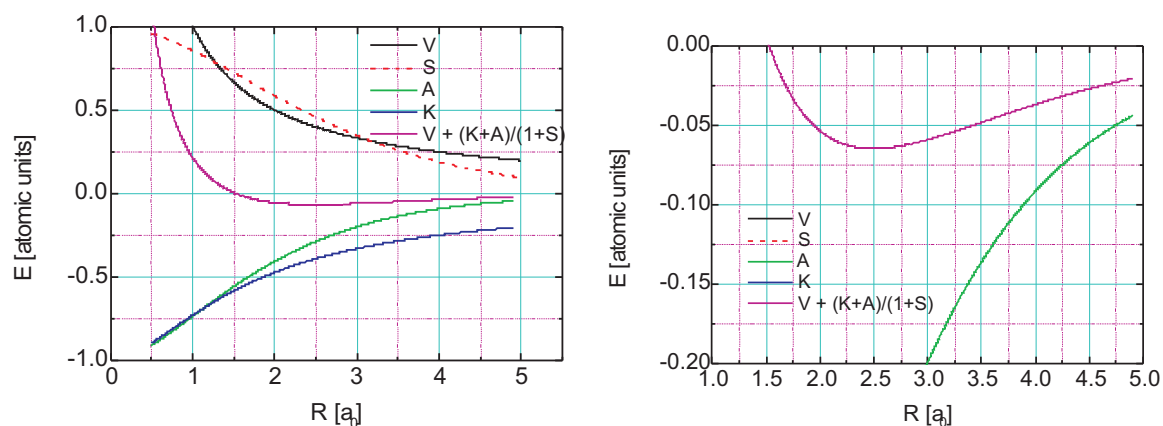


Abb. 3.5. H_2^+ : Lks.: Die vier verschiedenen abstandsabhängigen Beiträge bestimmen die Existenz des Molekülions. So wird für $R = 2a_0$ die Abstoßung $V(R)$ nahezu durch die Anziehung der Ladungswolke $N^2\Phi_{1s,A}^2$ und Kern B sowie *vice versa* kompensiert. Zu den drei verschiedenen abstandsabhängigen Energiebeiträgen wird noch der Ausdruck $\frac{A}{1+S}$ hinzugefügt, der etwa proportional zu S ist. Die atomaren Einheiten ermöglichen es, das Überlappungsintegral in dieses Diagramm mit einzuzichnen! Re.: Eine gestreckte Darstellung der ersten zwei BOHRschen Einheiten.

- *Überlappungsintegral* S : Es ist wesentlich proportional e^{-R} (Abb. 3.5).
- COULOMB-Integral K : für große R variiert K mit $1/R \times e^{-2R/a_0}$, nimmt also stärker ab als mit $1/R$ und wird daher durch die Kernabstoßung mehr als

unwirksam gemacht. K ist also bedeutend größer als $V(R)$ für sehr kleine R , dagegen vernachlässigbar verschieden von $V(R)$ für große R (Abb. 3.6).⁴

- *Resonanzintegral A* : Es hängt wie S proportional von e^{-R} ab. Die Stabilisierung des Systems ist wesentlich durch das Potential $A(R)$ bedingt, so daß in dieser 1. Näherung die chemische Bindung mit der zwischen den Atomen lokalisierten Ladungswolke $2N^2\Phi_{1s,A}\Phi_{1s,B}$, dem **Überlappungsintegral S** , identifiziert werden kann.

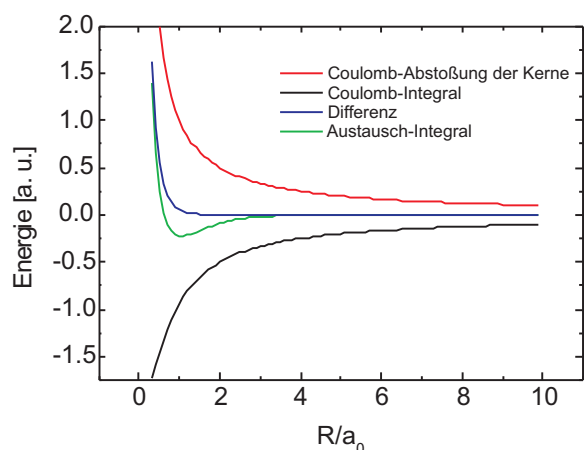


Abb. 3.6. Die einzelnen Beiträge im H_2^+ : Für große R canceln sich $V(R)$ und $K(R)$ nahezu vollständig, so daß die chemische Bindung durch $A(R)$ bestritten wird. Wie man aus der Formel für $A(R)$ ersieht, entsteht algebraisch durch die Differenz ein Minimum bei Abständen etwa des BOHRschen Radius.

Diese drei Integrale K , A und S werden uns später oft begegnen. Sie sind Integrale von Wellenfunktionen über den Raum, der auf eine Dimension (z. B. r) reduziert sein kann. Im Falle des Überlappungsintegrals S wird das Produkt von zwei Wellenfunktionen integriert, im Falle von $K(R)$ und $A(R)$ wird zunächst ein Operator (hier: $1/r$) auf eine Wellenfunktion wirken gelassen und mit dessen Ergebnis die zweite Wellenfunktion multipliziert.

Der elektronisch angeregte Zustand ist **antibindend**, und seine Eigenfunktion lautet

$$\psi^* = N^*(\Phi_{1s,A} - \Phi_{1s,B}) \quad (3.21.1)$$

mit dem Normierungsfaktor

$$N^* = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}. \quad (3.21.2)$$

Damit erhalten wir als Bestimmungsgleichungen für die LCAO-MOs der ersten Periode etwa

$$\sigma(1s, 1s) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2 \langle 1s | 1s \rangle}} \times (\Phi_{1s,A} + \Phi_{1s,B}); \quad (3.22)$$

⁴Es ist natürlich $-Ze_0^2 \langle \Phi_A | 1/r | \Phi_A \rangle = -Ze_0^2 \langle \Phi_B | 1/r | \Phi_B \rangle$.

$$\sigma^*(1s, 1s) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2 \langle 1s | 1s \rangle}} \times (\Phi_{1s,A} - \Phi_{1s,B}). \quad (3.23)$$

3.2.2 Die chemische Bindung — ein antinomisches Problem?

Wir erkennen damit mehrere Gründe für die Ausbildung einer chemischen Bindung, hier: einer Einelektronen-Zweizentren-Bindung.

- Zunächst wird die potentielle Energie erniedrigt, d. h. negativer gemacht, da Elektronendichte in die Bindungsregion abgezogen wird.
- Weiterhin vergrößert sich der Raum, der vom Elektron, allgemeiner natürlich: den Elektronen, eingenommen werden kann. Das bedeutet nach der Unschärferelation, daß die Impulsunschärfe kleiner wird, also niedrigere Impulse wahrscheinlicher werden. Damit sinkt auch die kinetische Energie.

Da es sich um ein stabiles System handelt, muß der Virialsatz gelten, und da scheint es eine Antinomie zu geben. Eine erhöhte potentielle Energie müßte danach eine Vergrößerung der kinetischen Energie nach $|V| = 2T \wedge E = T + V$ nach sich ziehen. Daher ist die Argumentationskette genau umgekehrt.

1. Wegen der größeren Verfügbarkeit an Raum nimmt die kinetische Energie der Elektronen ab. Dadurch sinkt die Gesamtenergie.
2. Um den Virialsatz erfüllen zu können, muß die potentielle Energie abnehmen, d. h. stärker negativ werden. Das wird durch die *Deformation der Orbitale* erreicht, in dem mehr Elektronendichte in die Verbindungsachse zwischen den Kernen gepumpt wird. Hieraus wird die überragende Bedeutung des Überlappungsintegrals und der daraus folgenden Austauschenergie — der Energie des Elektrons im Einflußbereich beider Kerne — offensichtlich (s. a. Abschn. 3.6.1).⁵
3. Damit aber erhöht sich wiederum die kinetische Energie der Elektronen, so, wie im Wasserstoffatom die kinetische Energie auf einer Bahn mit kleinem n höher ist als auf einer Bahn mit großem n .

3.3 Variationstheorem

Im Falle des H_2^+ -Ions sind die Atombahnfunktionen genau bekannt und analytisch darstellbar. Für den Fall unbekannter oder schlechter definierter Ausgangs-AOs gilt als Beginn die SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\mathbf{H}\psi = E\psi : \quad (3.24)$$

⁵Eine exakte Lösung dieses Problems ist etwa mit der Niederlegung der DGLn in elliptischen Koordinaten möglich [6].

Man nehme eine Eigenfunktion, lasse auf diese den HAMILTON-Operator wirken und erhalte so die Werte für die entsprechenden Energie-Eigenwerte. Man benötigt also bekannte Eigenfunktionen ψ_n . Was ist aber, wenn man die nicht kennt? Dann nimmt man **Näherungsfunktionen** F_n . Die $F_n(x, y, z)$ müssen die wesentlichen Kriterien für Eigenfunktionen erfüllen:

1. $F(x, y, z)$ und ihre Ableitungen $\frac{\partial F}{\partial(x,y,z)}$ müssen stetig sein.
2. Das Integral

$$\int_V F^2(x, y, z) dV = \langle F | F \rangle \quad (3.25)$$

muß einen endlichen Wert aufweisen: $F(x, y, z)$ muß normierbar sein. Ist der Wert Eins, kann dieses Integral die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons repräsentieren.

3. Wir erhalten einen Näherungswert für E_n beim Einsatz in die SCHRÖDINGER-Gleichung mit dem exakten Operator:

$$\varepsilon_n = \frac{\langle F | \mathbf{H} | F \rangle}{\langle F | F \rangle} \approx E_n. \quad (3.26)$$

Bei Berechnung von Energie-Eigenwerten stellt man fest, daß **die mit Näherungsfunktionen F_n errechneten Eigenwerte ε_n stets über den mit den Eigenfunktionen Ψ_n berechneten liegen** (s. Aufg. 3.9) \Rightarrow Rezept zur Ermittlung der „besten“ Näherungsfunktion F_n : Polynom mit Koeffizienten c_i , deren Wahl den Abstand $E_n - \varepsilon_n$ zu einem Minimum werden läßt:

$$\varepsilon_n(c_1, c_2, \dots, c_i) = \frac{\langle F_n(c_1, c_2, \dots, c_i) | \mathbf{H} | F_n(c_1, c_2, \dots, c_i) \rangle}{\langle F_n(c_1, c_2, \dots, c_i) | F_n(c_1, c_2, \dots, c_i) \rangle}. \quad (3.27)$$

Wir suchen also das Minimum von ε_n als Funktion der Koeffizienten c_i (Abb. 3.7).

3.4 LCAO-MO-Algorithmus

Start mit AOs, deren Koeffizienten c_i optimiert werden müssen:

$$F = c_A \Phi_A + c_B \Phi_B, \quad (3.28)$$

wobei die Eielektronen-AOs Φ_A und Φ_B mit den Energie-Eigenwerten E_A und E_B Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichungen

$$\mathbf{H}_A \Phi_A = E_A \Phi_A \wedge \mathbf{H}_B \Phi_B = E_B \Phi_B \quad (3.29)$$

sind mit den HAMILTON-Operatoren

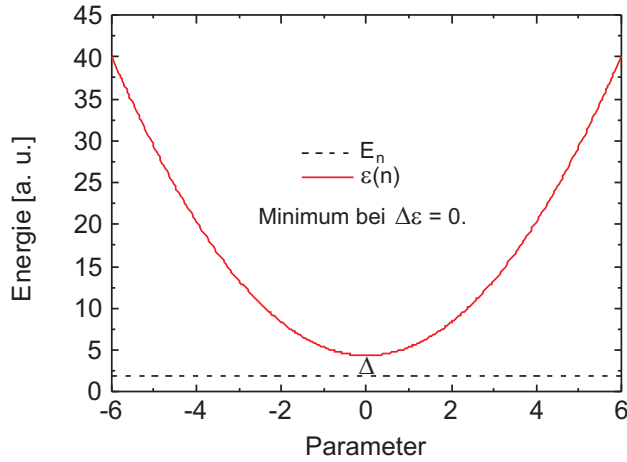


Abb. 3.7. Die Aufgabe der **Variationsrechnung** besteht darin, optimale Parameter für die Näherungsfunktion F zu finden, die den Abstand zwischen Eigenwert (= Meßwert) und Erwartungswert von F zum Minimum werden läßt.

$$\mathbf{H}_{A,B} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V_{A,B} \quad (3.30)$$

und Δ dem LAPLACE-Operator:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (3.31)$$

Die beiden Operatoren \mathbf{H}_A und \mathbf{H}_B unterscheiden sich in den Potentialen V_A und V_B der beiden Rumpfe A und B .

In einer Zweizentren-Bindung mit dem Abstand R zwischen den Atomzentren A und B bewegt sich das Elektron im Wirkungsfeld beider Rumpfe:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V_A + V_B = \mathbf{H}_A + V_B \vee \mathbf{H}_B + V_A. \quad (3.32)$$

$$\varepsilon(c_A, c_B) = \frac{\langle F | \mathbf{H} | F \rangle}{\langle F | F \rangle} = \frac{\langle c_A \Phi_A + c_B \Phi_B | \mathbf{H} | c_A \Phi_A + c_B \Phi_B \rangle}{\langle c_A \Phi_A + c_B \Phi_B | c_A \Phi_A + c_B \Phi_B \rangle}. \quad (3.33)$$

Mit den Definitionen für das sog. **COULOMB-Integral**, die Energie eines Elektrons im AO Φ_A , das durch ein Proton B gestört wird:

$$\langle \Phi_A | \mathbf{H} | \Phi_A \rangle = \mathbf{H}_{AA} = \alpha_A, \quad (3.34.1)$$

$$\langle \Phi_B | \mathbf{H} | \Phi_B \rangle = \mathbf{H}_{BB} = \alpha_B; \quad (3.34.2)$$

das **Resonanzintegral**, die Energie der WW zwischen den beiden überlappenden AOs Φ_A und Φ_B unter dem Einfluß des attraktiven Feldes beider Kerne A und B :

$$\langle \Phi_A | \mathbf{H} | \Phi_B \rangle = \mathbf{H}_{AB} = \beta_{AB}, \quad (3.35.1)$$

$$\langle \Phi_B | \mathbf{H} | \Phi_A \rangle = \mathbf{H}_{BA} = \beta_{BA}; \quad (3.35.2)$$

die Normierung

$$\langle \Phi_A | \Phi_A \rangle = \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle = 1 \quad (3.36)$$

und das **Überlappungsintegral** S

$$\langle \Phi_A | \Phi_B \rangle = S_{AB} \quad (3.37)$$

wird schließlich

$$\varepsilon(c_A, c_B) = \frac{\langle F | \mathbf{H} | F \rangle}{\langle F | F \rangle} = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} = \frac{Z}{N}. \quad (3.38)$$

Die Integrale können im Prinzip durch numerische Integration bestimmt werden. Die Aufgabe nach dem Variationstheorem besteht nun darin, diejenigen Parameter c_i zu suchen, welche den besten Näherungswert für $\varepsilon(c_A, c_B)$ liefern, d. h. zu einem Minimum werden lassen:

$$d\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_A} dc_A + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_B} dc_B = 0. \quad (3.39)$$

Da die Parameter c_A und c_B voneinander unabhängig sind, müssen die partiellen Ableitungen unabhängig voneinander verschwinden:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_A} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_B} = 0. \quad (3.40)$$

Ableiten von Gl. (3.38)⁶

$$\frac{\partial Z}{\partial c_A} - \varepsilon \frac{\partial N}{\partial c_A} = 0 = 2c_A \alpha_A + 2c_B \beta_{AB} - \varepsilon(2c_A + 2c_B S); \quad (3.41.1)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial c_B} - \varepsilon \frac{\partial N}{\partial c_B} = 0 = 2c_B \alpha_B + 2c_A \beta_{BA} - \varepsilon(2c_B + 2c_A S); \quad (3.41.2)$$

ergibt die sog. **Säkulargleichungen**

$$c_A(\alpha_A - \varepsilon) + c_B(\beta_{AB} - S\varepsilon) = 0; \quad (3.42.1)$$

$$c_A(\beta_{AB} - S\varepsilon) + c_B(\alpha_B - \varepsilon) = 0. \quad (3.42.2)$$

Diese besitzen nichttriviale Lösungen nur, wenn die **Säkulardeterminante** der Koeffizienten verschwindet:

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - \varepsilon & \beta_{AB} - S\varepsilon \\ \beta_{AB} - S\varepsilon & \alpha_B - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (3.43)$$

Auflösung liefert Gl. 2. Grades in ε :

6

$$\frac{NZ' - ZN'}{N^2} = \frac{Z' - \frac{Z}{N}N'}{N} = \frac{Z' - \varepsilon N'}{N}$$

$$(\alpha_A - \varepsilon)(\alpha_B - \varepsilon) - (\beta_{AB} - S\varepsilon)^2 = 0. \quad (3.44)$$

Für den homonuklearen Fall ($\alpha_A = \alpha_B = \alpha$; $\beta_{AB} = \beta$) ergibt sich schließlich:

$$(\alpha - \varepsilon_{1,2}) = \pm(\beta - S\varepsilon_{1,2}) \quad (3.45.1)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \wedge \varepsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}. \quad (3.45.2)$$

Das Pluszeichen beschreibt die bindende, das Minuszeichen die antibindende WW. Dies sieht man besonders schön, wenn man den HAMILTON-Operator explizit anschreibt:

$$\begin{aligned} \alpha_A &= \langle \Phi_A | \mathbf{H} | \Phi_A \rangle = \langle \Phi_A | \mathbf{H}_A + \mathbf{V}_B | \Phi_A \rangle \Rightarrow \\ \alpha_A &= \langle \Phi_A | \mathbf{H}_A | \Phi_A \rangle + \langle \Phi_A | \mathbf{V}_B | \Phi_A \rangle \Rightarrow \\ \alpha_A &= E_A \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle + \langle \Phi_A | \mathbf{V}_B | \Phi_A \rangle = E_A + K, \end{aligned} \quad (3.46.1)$$

wobei $\langle \Phi_A | \mathbf{V}_B | \Phi_A \rangle$ identisch mit K ist, sofern $V_B = -Ze_0^2/r_B$, und

$$\begin{aligned} \beta_{AB} &= \langle \Phi_A | \mathbf{H} | \Phi_B \rangle = \langle \Phi_A | \mathbf{H}_B + \mathbf{V}_A | \Phi_B \rangle \Rightarrow \\ \beta_{AB} &= \langle \Phi_A | \mathbf{H}_B | \Phi_B \rangle + \langle \Phi_A | \mathbf{V}_A | \Phi_B \rangle \Rightarrow \\ \beta_{AB} &= E_B \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle + \langle \Phi_A | \mathbf{V}_A | \Phi_B \rangle = E_B S + A, \end{aligned} \quad (3.46.2)$$

mit $\langle \Phi_A | \mathbf{V}_A | \Phi_B \rangle$ dem Resonanzintegral A . In unserem homonuklearen Fall ist $E_A = E_B$.

Diese Gln. enthalten die attraktive WW des Elektrons mit den positiv geladenen Atomrümpfen. Zur Berechnung der Gesamtenergie ist ein weiterer, repulsiver, Term, der die Abstoßung der beiden Atomrümpfe berücksichtigt, hinzuzufügen. Für große Entfernungen: reines COULOMB-Potential, das aber für kleine Entfernungen davon abweicht wg. WW der Elektronen aus tieferen Schalen.

Die Gesamtenergie E_G für die Einelektronen-Bindung besteht also aus dem Betrag der Energie E_A , dem Eigenwert der Energie des Wasserstoffatoms (Term I), modifiziert um die elektronische WW (Term II) und die Kern-WW (Term III), (Abbn. 3.8 + 3.9):

$$E_1 = \varepsilon_1 + V(R) = E_A + \frac{K + A}{1 + S} + V(R), \quad (3.47.1)$$

$$E_2 = \varepsilon_2 + V(R) = E_A + \frac{K - A}{1 - S} + V(R). \quad (3.47.2)$$

Tabelle 3.1. Die nach Gln. 3.47.1, 3.47.2 und 3.49 berechneten abstandsabhängigen Energien im H_2^+ -Molekülion (Grundzustand und 1. angeregter Zustand) sowie des 1. angeregten Zustands des H_2 -Moleküls mit Einelektronen-Bahnfunktionen ohne Elektronen-Wechselwirkung.

R [a ₀]	$E(R)$ [a.u.]	$E(R)^*$ [a.u.]	$E'_2(R)$ [a.u.]
0,5	1,079	2,35	1,429
1,0	0,212	1,049	0,261
1,5	0,005	0,572	-0,090
2,0	-0,054	0,338	-0,216
2,5	-0,065	0,208	-0,257
3,0	-0,059	0,132	-0,260
3,5	-0,048	0,085	-0,249
4,0	-0,038	0,055	-0,233
4,5	-0,028	0,037	-0,213
5,0	-0,019	0,023	-0,196

3.5 Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Mit diesen Gln. [(3.47.1) für die bindende WW und (3.47.2) für die antibindende Wechselwirkung] haben wir eine Einelektronen-Zweizentren-Bindung beschreiben können.

Auf eine Zweielektronen-Zweizentren-Bindung übertragen, würden wir für den doppelt besetzten Grundzustand mit E'_1 und den 1. angeregten Zustand E'_2 (Grundzustand und angeregter Zustand je einfach besetzt) des Modellsystems erwarten:

$$E'_1 = 2\varepsilon_1 + V(R); \quad (3.48)$$

$$E'_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + V(R). \quad (3.49)$$

Wie groß ist die Elektronen-Wechselwirkung? Die Bindungsenergie des H_2 -Moleküls ist $432 \text{ kJ/Mol} = 4,5 \text{ eV}$, Abstand etwa $2a_0$. Abschätzung: $2E(R) + V(R) = (2 \cdot -0,054) - 0,5 = -0,608 \text{ a.u.} = -1,2 \text{ Rydberg} = -16 \text{ eV}$. **Die Elektronen-WW beträgt somit mindestens 12 eV!**

3.6 Einfaches MO-Schema für zweiatomige Moleküle

Ein einfaches Konstruktionsschema gruppiert nun die vorhandenen Elektronen der beiden Atome energetisch vertikal links und rechts vom zu bildenden Molekül an und erzeugt aus den AOs gleich viele MOs.

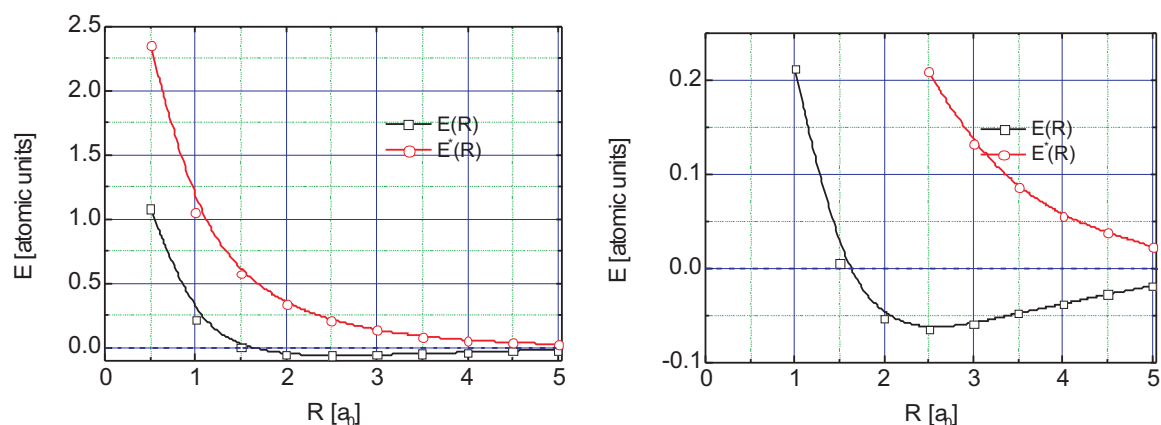


Abb. 3.8. Die nach Gln. (3.47.1) berechneten abstandsabhängigen Energien im H_2^+ -Molekulation. Man sieht in der Feindarstellung die bindende Wechselwirkung. Frappierend ist die **Kleinheit der bindenden Wechselwirkung, insbesondere gemessen am Beitrag für $1/R$, der COULOMBSchen Wechselwirkung der Kerne.**

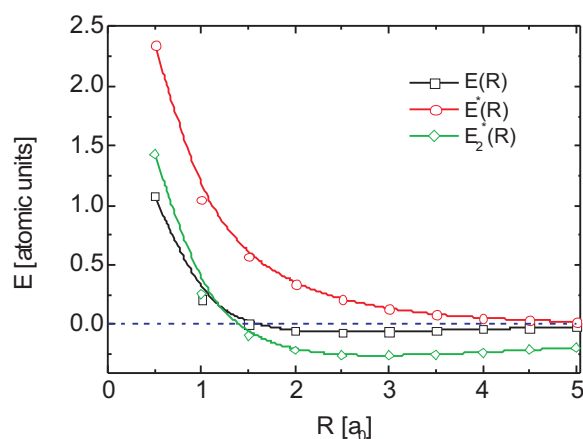


Abb. 3.9. Die 3 Energiekurven des H_2^+ -Molekulations (schwarz und rot) sowie zusätzlich des angeregten H_2 -Moleküls (grün) als Funktion des Atomabstands. Die grüne Kurve weist bei $R = 3a_0$ ein energetisches Minimum auf, das auf die Elektronen-WW zurückzuführen ist (Werte aus Tab. 3.1).

Sauerstoff ist im Grundzustand ein Triplett mit zwei parallelen Spins und einer Doppelbindung. Die Anregung kann zu einem Triplett- oder Singulett-Zustand führen. Dieser hat eine noch höhere Energie als das angeregte Triplett-System. Diese Erklärung war ein Triumph der MO-Theorie, die dadurch eine enorme Akzeptanz erhielt. In der Valenzstrichschreibweise ist das unmöglich zu erklären (Abbn. 3.10):



Aus der Besetzung der antibindenden MOs im Sauerstoff-Molekül ist weiter ersichtlich, daß die Ionisierungsenergie des Sauerstoff-Moleküls niedriger ist als die des Sauerstoff-Atoms.

Tabelle 3.2. Eigenschaften von Edelgasen und zweiatomigen Molekülen.

Gas	Diss.- energie [eV]	Metastabiler Zustand [eV]	Ion.- energie [eV]
He		19,8	24,58
Ne		16,6	21,56
Ar		11,5	15,76
Kr		9,9	14,0
Xe		8,32	12,13
H ₂	4,5		15,6
H		10,1	13,6
N ₂	9,8		15,5
N		2,38	14,5
O ₂	5,1		12,5
O		1,97	13,6

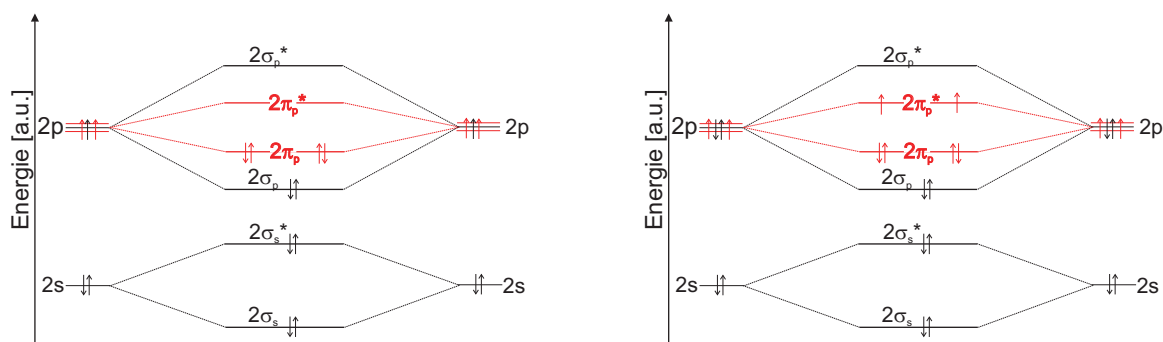


Abb. 3.10. Lks.: Der Grundzustand des Stickstoff-Moleküls ist ein Singulettzustand. Anregung führt zu einem Triplett- oder einem weiteren Singulett-Zustand. Ionisation zu N_2^+ führt gemäß dieses Schemas zu einer Schwächung der Bindung, außerdem ist die Ionisationsenergie höher als die des N-Atoms.

Der Grundzustand des Sauerstoff-Moleküls ist dagegen ein Triplettzustand. Anregung führt zu einem Singulett- oder einem weiteren Triplett-Zustand. Ionisation zu O_2^+ führt gemäß dieses Schemas nicht zu einer Schwächung der Bindung, sondern zu einer Verstärkung. In der Tat steigt die Bindungsenergie um 1,4 eV an ($O_2 \rightarrow O_2^+ + e_0^-$). Die Ionisationsenergie ist geringer als die der O-Atoms.

Bei Heteromolekülen ist zu beachten, daß die COULOMB-Integrale, die ja die Basis bilden, von denen aus die Austauschintegrale gezeichnet werden, um so tiefer liegen (energetisch stabiler), je höher die Kernladungszahl ist (Abb. 3.11).

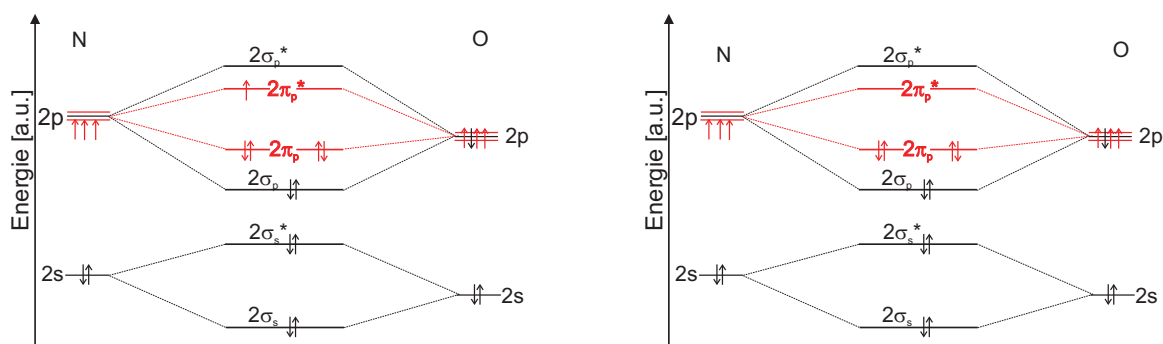


Abb. 3.11. Lks.: Der Grundzustand des Stickstoffoxid-Moleküls (NO) ist ein Dublettzustand. Re.: Ionisation zu NO⁺ führt gemäß dieses Schemas zu einer Verstärkung der Bindung, außerdem ist dieses Ion diamagnetisch. Entsprechend des größeren COULOMB-Integrals des Sauerstoffs ist dieses tiefer zu zeichnen als das entsprechende des Stickstoffs.

3.6.1 Virialsatz bei mehrkernigen Systemen

Die einfachste LCAO-MO-Funktion für das H₂⁺-Ion ergibt eine Dissoziationsenergie von 1,77 eV und einen Gleichgewichtsabstand von 1,32 Å; eine der besten Rechnungen liefert eine Dissoziationsenergie von 2,78 eV und einen Gleichgewichtsabstand von 1,06 Å. Wie können wir das verstehen?

Eine der anschaulichsten Methoden ist das Aufstellen eines Korrelationsdiagramms, bei dessen Konstruktion die relativen Energien der MOs gegen den zwischenatomaren Abstand aufgetragen werden, hier also auf der einen Seite des Wasserstoffs die Niveaus zweier H-Atome mit $1/(n=1)^2 = 1$ a. u. für den 1s-Zustand, mit dem eine σ-Bindung erzeugt wird, und mit $1/(n=2)^2 = 1/4$ a. u. für den 2s-Zustand, und auf der anderen Seite des Heliums $\left(\frac{2}{(n=1)^2}\right)^2 = 4$ a. u. (Abb. 3.12).

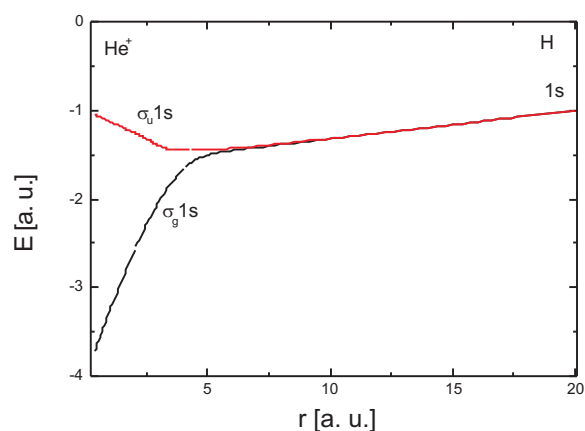


Abb. 3.12. Korrelationsdiagramm für die MOs des H₂⁺ → He⁺.

Das MO σ_g1s geht für $r \rightarrow 0$ in das „united atom“ He⁺ über. Dieses MO ist stark bindend. Das antibindende MO σ_u1s kann aber nicht mit dem total-symmetrischen

2s-AO des He korrelieren, da es unter der Symmetrieoperation einer Inversion falsch transformiert. Daher muß es mit einem 2p-Orbital korrelieren. $\sigma_g 2s$ wird mit dem He-2s-AO korrelieren, wobei seine Energie abgesenkt wird.

Mit diesem Korrelationsdiagramm wird insbesondere der Sachverhalt der Kontraktion der MOs beim Annähern an die „united atom“-Approximation richtig beschrieben, denn das 1s-Orbital des Heliums hat auf Grund der im Vergleich zu Wasserstoff doppelten Kernladung eine wesentlich geringere Ausladung als das 1s-Orbital des Wasserstoffs:

$$R_{nl}(\rho) = \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \exp(-\rho/2) \quad (3.51)$$

mit (Z Kernladungszahl)

$$\rho = \frac{4m_e Z e_0^2}{n\hbar^2} r = \frac{2Zr}{na_0} : \quad (3.52)$$

für $Z = 2$ wird das 1s-Orbital demnach wesentlich kompakter. Damit wird uns nahegelegt, einen besseren Ansatz für das $\sigma_g 1s$ -MO zu testen, bei dem die 1s-AOs steiler abfallen [7]:

$$1s = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r}. \quad (3.53)$$

COULSON erhielt mit dem Variationsprinzip einen Gleichgewichtsabstand von 1,06 Å für ein ζ von 1,24, was eine Dissoziationsenergie von 2,25 eV ergab.

Ein damit unmittelbar zusammenhängender Effekt ist die gegenseitige Beeinflussung der Elektronen durch die jeweils anderen Kernladungen. Berücksichtigt man dies nicht, ist das Resultat für die Gesamtenergie nur unwesentlich schlechter, jedoch erhält man für die einzelnen Beiträge der potentiellen und kinetischen Energie meist drastische Abweichungen.

Z. B. ist die Gesamtenergie des H_2^+ negativer als die des H^+ und eines H, worin eben die Stabilität des H_2^+ -Ions begründet ist. Nach dem Virialsatz bedeutet das ein Größerwerden der kinetischen und der potentiellen Energie. Verwendet man jedoch 1s-Orbitale ohne Korrektur der Kontraktion, findet man eine Abnahme der kinetischen, aber einen Anstieg der potentiellen Energie, und beim Gleichgewichtsabstand ist das Virialtheorem nicht erfüllt.

Wir haben Einelektronen-Bahnfunktionen zur Beschreibung verschiedener Eigenschaften von Atomen verwendet und teilweise verblüffend suggestive Ergebnisse erhalten. Dies soll jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß dies trotz allem eine grobe Näherung ist. Dazu soll das folgende Beispiel der **Austauschwechselwirkung** (Austauschenergie) und Elektronenaffinität dienen: Benutzt man Einelektronen-Bahnfunktionen, um die Energie eines Mehrelektronen-Atoms zu bestimmen, stellt man fest, daß dieser Eigenwert schlecht beschrieben wird. Diese Differenz, die hauptsächlich auf die Benutzung des gleichen Raums durch mehrere Elektronen zurückzuführen ist, ist nicht nur auf die gegenseitige Abschirmung der Kernladung durch Elektronen der gleichen Schale zurückzuführen, sondern vielmehr auf die nichtklassische Eigenschaft des Spins; daher auch nicht einfach zu berechnen und wird als **Austauschenergie**

bezeichnet. So ist etwa das Ionisierungspotential, insbesondere das von Alkaliatomen, mittels elektrostatischer WW recht gut modellierbar, nicht dagegen die Elektronenaffinitäten etwa der Halogene, die ja immer nur durch ein Edelgasatom von den Alkalimetallen getrennt sind. So werden bei der Bildung eines Cl^- -Ions aus einem Cl-Atom und Elektronen 3,75 eV freigesetzt. Offenbar besteht aber keine COULOMBSche Wechselwirkung zwischen beiden Reaktionspartnern. **Die Wechselwirkung der Elektronen ist ein wesentlicher Teil der chemischen Bindung.**

3.7 Symmetrische und antisymmetrische Zustände

Wir beschreiben eine Mehrteilchen-Wellenfunktion durch

$$\psi = \psi(q_1, q_2, \dots, q_j, q_k, q_n, t). \quad (3.54)$$

Bei Vertauschung der Zustände j und k erhalten wir die Funktion ψ' :

$$\psi' = \psi(q_1, q_2, \dots, q_k, q_j, q_n, t). \quad (3.55)$$

Das Prinzip der Teilchenidentität fordert nun Ununterscheidbarkeit dieser beiden Zustände, d. h. ψ und ψ' beschreiben in der Realität den gleichen Zustand des Systems. Wenn das so ist, können sich die beiden Wellenfunktionen nur um einen konstanten Faktor λ unterscheiden, und wir schreiben dafür

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_j, q_k, q_n, t) = \lambda \psi(q_1, q_2, \dots, q_k, q_j, q_n, t) \quad (3.56)$$

mit λ einem bestimmten konstanten Faktor. In Analogie zum HAMILTON-Operator, der, auf die Wellenfunktion angewendet, die Eigenwerte der Energie eines Eigenzustandes liefert, können wir mit dem sog. *Vertauschungsoperator*

$$\mathbf{P}_{kj}\psi = \lambda\psi \quad (3.57)$$

schreiben. Diese Gleichung sagt uns, daß die den Zustand des Systems beschreibenden Eigenfunktionen ψ auch Eigenfunktionen des Vertauschungsoperators \mathbf{P}_{kj} mit den Eigenwerten λ sind. Wiederholen wir diese Prozedur, erhalten wir

$$\mathbf{P}_{kj}^2\psi = \lambda\mathbf{P}_{kj}\psi. \quad (3.58)$$

Es ist offensichtlich, daß die zweimalige Anwendung des Vertauschungsoperators, selbst wenn die Zustände mit j und k verschieden wären, bei Spiegelsymmetrie wieder zur Ausgangskonfiguration zurückführt. Daher steht in der Gl. (3.58) links einfach ψ , rechts dagegen mit Gl. (3.57) λ^2 :

$$\psi = \lambda^2\psi, \quad (3.59)$$

d. h.

$$\lambda^2 = 1, \quad (3.60)$$

woraus als Eigenwerte des Vertauschungsoperators \mathbf{P}_{jk} die Eigenwerte

$$\lambda = \pm 1 \quad (3.61)$$

resultieren. Die dazugehörigen Eigenfunktionen besitzen also folgende Eigenschaften:

$$\mathbf{P}_{kj}\psi = +\psi \vee \mathbf{P}_{kj}\psi = -\psi, \quad (3.62)$$

sie verändern also bei der Vertauschung der Koordinaten q_k des Teilchens k mit denen q_j des Teilchens j entweder das Vorzeichen, oder sie behalten es. Entweder sind die Funktionen also symmetrisch oder antisymmetrisch in bezug auf die Vertauschung der Teilchen j und k . daraus folgt, daß es keine Funktionen geben kann, die gegenüber einem Teil der Teilchen symmetrisch, gegenüber einem anderen Teil aber antisymmetrisch sind.

In der Natur werden beide Sorten von Teilchen beobachtet. Symmetrische Teilchen besitzen einen ganzzahligen Spin, der in Einheiten von \hbar geteilt ist; sie werden durch symmetrische Funktionen beschrieben, das sind die sog. *Bosonen*. Dazu gehören etwa Photonen und π -Mesonen. Nahezu alle anderen Elementarteilchen, insbesondere Elektron, Neutron und Proton, weisen einen halbzahligen Spin auf und werden mit antisymmetrischen Funktionen beschrieben. Sie heißen Fermionen.

3.8 Antisymmetrie-Prinzip und Pauli-Verbot

Machen wir nun — auf höherem Niveau — nochmals einen Versuch, Elektronen in Orbitale einzufüllen! Das PAULI-Verbot sagt aus, daß sich die einzufüllenden Elektronen in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden müssen. Der quantenmechanische Zustand eines Elektrons ist also gegeben durch die drei Quantenzahlen n, l, m , mit denen seine Energie (n), sein Bahnmoment (l) und eine Projektion in irgendeine Richtung (m) bestimmt werden sowie durch die noch fehlende Quantenzahl, die Spinquantenzahl, die die Projektion des Spins in derselben Richtung bestimmt, und die die Besetzung der sog. *Spinorbitale* regelt. Die Nomenklatur für diese Orbitale ist α oder β für $s = +1/2$ bzw. $s = -1/2$. Das PAULI-Prinzip behauptet, daß in einem derartigen Zustand entweder kein oder ein Elektron sich befinden können, aber nie mehr als eins. So besteht etwa die $1s$ -Funktion folglich aus den beiden Spinorbitalen $1s\alpha$ und $1s\beta$. Schreiben wir nochmals Gl. (3.1) nieder:

$$\Psi = \psi_a(1)\psi_b(2) \dots \psi_k(n), \quad (3.1)$$

wobei die Zuordnung des Elektrons 1 zum Spinorbital ψ_a getroffen wird, die des Elektrons 2 zum Spinorbital ψ_b, \dots , dann können wir wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen auch fordern, daß

$$\Psi = \psi_a(2)\psi_b(1) \dots \psi_k(n) \quad (3.63)$$

oder irgendeine andere um $n!$ permutierte Funktion. Entscheidend für diese Betrachtung ist, daß eine Vertauschung identischer Teilchen am Zustand des Gesamtsystems

nichts Meßbares ändern darf. Natürlich besteht die allgemeinste Funktion in einer gleichgewichteten Linearkombination aller $n!$ Funktionen. Da experimentell jedoch gefunden wird, daß nur derartige Linearkombinationen beobachtet werden, die ihr Vorzeichen beim Austausch irgendwelcher zwei Elektronen wechseln, reicht es ohne Beschränkung der Allgemeinheit aus, dies an zwei Elektronen zu zeigen.⁷ Weil das selektive Kriterium dasjenige des Spins ist, wählen wir zwei Spinfunktionen aus (α für Spin up, β für Spin down), von denen wir ja wissen, daß der Eigenwert $\pm\frac{1}{2}\hbar$ beträgt (Tab. 3.3).

Tabelle 3.3. Darstellung der beiden Spinfunktionen.

Atom 1	Atom 2	Spin 1	Spin 2
$\alpha(1)$	$\alpha(2)$	\uparrow	\uparrow
$\beta(1)$	$\beta(2)$	\downarrow	\downarrow
$\alpha(1)$	$\beta(2)$	\uparrow	\downarrow
$\beta(1)$	$\alpha(2)$	\downarrow	\uparrow

Als nächstes bilden wir die beiden möglichen Linearkombinationen:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)), \quad (3.64)$$

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)), \quad (3.65)$$

wobei man Gl. (3.65) auch schreiben kann als⁸

$$\begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} = \sqrt{2} \Psi : \quad (3.66)$$

Eine Determinante ändert bei Vertauschen der Spalten ihr Vorzeichen, und sie ist Null, wenn zwei Zeilen (Spalten) gleich sind, wenn also alle Quantenzahlen gleich sind. **Folglich müssen sie sich, da ihr Betrag gleich ist, im Vorzeichen unterscheiden.** Folglich müssen die Funktionen antisymmetrisch sein, d. h. $\alpha(1) = -\alpha(2)$ und $\beta(1) = -\beta(2)$.

$$\begin{vmatrix} -\alpha(2) & \alpha(2) \\ -\beta(2) & \beta(2) \end{vmatrix} = -\alpha_2\beta_2 + \alpha_2\beta_2 = 0 : \quad (3.67)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß in einem aus zwei Elektronen bestehenden System an beiden Elektronen gleichzeitig die gleichen Werte n, l, m, s gemessen werden, die die

⁷Das beeindruckendste Beispiel ist hier ortho-/para-Wasserstoff, dessen Gesamtwellenfunktion [$\psi = \psi_{\text{rot}} \cdot \psi_{\text{Kerne}}$] antisymmetrisch ist [$J = 0$ (antiparalleler Spin): para, $J = 1$ (paralleler Spin): ortho].

⁸Dies ist die einfachste Form der sog. SLATER-Determinante.

mechanischen Eigenschaften der Elektronen charakterisieren, ist Null. Dies ist die strenge Formulierung des PAULI-Verbots, das für Fermionen gilt.

Die antisymmetrische Lösung (3.67), die für Fermionen gilt, läßt sich als Differenz, die symmetrische Lösung, die für Bosonen gilt, dagegen als Summe von Produkten schreiben.

An Hand der beiden Funktionen des H_2^+ , Gln. (3.5/6) oder (3.22/23)

$$\psi_g^2 = N_g^2(\Phi_{1s,A}^2 + 2\Phi_{1s,A}\Phi_{1s,B} + \Phi_{1s,B}^2), \quad (3.5)$$

$$\psi_u^2 = N_u^2(\Phi_{1s,A}^2 - 2\Phi_{1s,A}\Phi_{1s,B} + \Phi_{1s,B}^2), \quad (3.6)$$

sehen wir, daß der Grundzustand der Bahnfunktion für das H_2 -Molekül symmetrisch, der angeregte Zustand dagegen antisymmetrisch ist. Folglich muß die Wellenfunktion des zweiten Elektrons im Grundzustand über die Spinfunktion antisymmetrisch gemacht werden, also Spinpaarung, während der angeregte Bahnzustand bereits antisymmetrisch ist. Damit der Gesamtcharakter antisymmetrisch bleibt, muß die Spinfunktion diesmal symmetrisch sein *Rightarrow* Triplett-Zustand mit ungepaartem Spin.

d

3.9 Aufgaben und Lösungen

Satz 3.1 Bestimmen Sie mit dem Bindungsabstand $R = 0,742 \text{ \AA}$ das Überlappungsintegral im H_2 -Molekül mit der Formel

$$S = \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle = e^{-\frac{R}{a_0}} \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right]. \quad (1)$$

Lösung. Einsetzen liefert einen Wert von $S = 0,753$. Dieser Wert ist wg. des sehr kurzen Abstands der beiden Atome enorm groß [in der Näherung nach HÜCKEL wird S auf Null gesetzt (ZDO-Methode), typische andere Werte liegen zwischen 0,2 und 0,3].

Satz 3.2 Die chemische Bindung am Beispiel des H_2^+ : Diskutieren Sie den Energiegewinn mittels der Gleichungen für die Wechselwirkung der beiden Kerne $V(R)$ mit R dem Kernabstand, des COULOMB-Integrals $K(R)$, des Austausch- $A(R)$ und des Überlappungsintegrals $S(R)$ für sehr kleine und sehr große Abstände! Zeigen Sie an Hand der Gleichungen explizit,

- welche Abstände für die chemische Bindung von Bedeutung sind,
- es zu einem Minimum kommen kann (aber nicht muß), und daß
- die Stärke der Bindung wesentlich durch das Austauschintegral bestimmt wird.

Lösung. Mittels der (angegebenen) Gleichungen für die Kern-Wechselwirkung

$$V(R) = \frac{Z^2 e_0^2}{R}, \quad (1)$$

das COULOMB-Integral

$$K(R) = -Z e_0^2 \langle \Phi_A | 1/r | \Phi_A \rangle = -Z e_0^2 \langle \Phi_B | 1/r | \Phi_B \rangle = \frac{e_0^2}{R} e^{-2\frac{R}{a_0}} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right), \quad (2)$$

den zusätzlichen Energiebeitrag neben der COULOMBSchen Anziehung durch ein Proton, und das Austauschintegral

$$A(R) = -Z e_0^2 \langle \Phi_A | 1/r | \Phi_B \rangle = -\frac{e_0^2}{R} \left\{ 1 - \frac{2}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-\frac{R}{a_0}} \quad (3)$$

sowie das Überlappungsintegral

$$S = \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle = e^{-\frac{R}{a_0}} \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right] \quad (4)$$

kann ganz einfach (durch Einsetzen etwa) gezeigt werden, daß $K(R)$ nur für Abstände, die wesentlich kleiner als der BOHRsche Radius sind, groß wird und sich für große Werte von R sehr gut gegen $V(R)$ kompensiert. Damit wird der Ladungsbeitrag des Elektrons *zwischen den Kernen*, dessen Größe durch das Überlappungsintegral $S(R)$ ausgedrückt wird, von überragender Bedeutung für die chemische Bindung, eben das Resonanz- oder Austauschintegral.

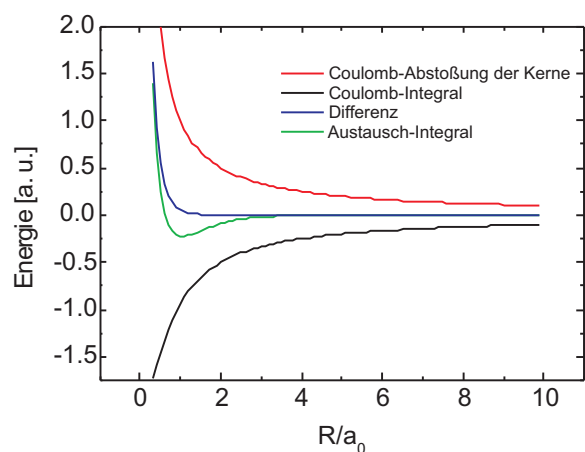


Abb. 3.13. Die einzelnen Beiträge im H_2^+ : Für große R canceln sich $V(R)$ und $I(R)$ nahezu vollständig, so daß die chemische Bindung durch $A(R)$ bestritten wird. Wie man aus der Formel für $A(R)$ ersieht, entsteht algebraisch durch die Differenz ein Minimum bei Abständen etwa des BOHRschen Radius.

Auflösen des Austauschintegrals ergibt eine Gleichung 3. Grades in R . Diese hat nach dem Satz von VIETA immer mindestens eine reelle Nullstelle. Ob daraus ein Energie-Minimum entstehen kann, ist eine Frage des COULOMB-Integrals und von $V(R)$.

Satz 3.3 Nach dem einfachsten LCAO-MO-Modell wird die Gesamtenergie $E(R)$ des H_2^+ -Moleküliions (bindender Zustand) im Grundzustand approximiert durch

$$E_1(R) = \frac{1}{R} + \frac{K + A}{1 + S}, \quad (1)$$

wobei $E(R) = 0$ für unendlich weite Separation zwischen einem Kern und einem Atom. Gleichgewichtsabstand und Dissoziationsenergie für die Reaktion



und der antibindende Zustand durch

$$E_2(R) = \frac{1}{R} + \frac{K - A}{1 - S}. \quad (3)$$

Bestimmen Sie nach Gln. (1) und (3) die abstandsabhängigen Energien im H_2^+ -Moleküliion!

Lösung. Gleichgewichtsabstand: $R_0 \approx 2,5 a_0 = 1,3 \text{ \AA}$; Dissoziationsenergie $E_D \approx 0,065$ atom. Energieeinheiten ($1 \text{ a. u.} = 2 \text{ Rydberg} = 27,2 \text{ eV} = 1,9 \text{ eV}$). Die tatsächlichen Werte betragen: $R_0: 1,06 \text{ \AA}$ und $E_D = 2,8 \text{ eV}$. Die nur mäßige Übereinstimmung ist wesentlich schlechter als die Genauigkeit der einzelnen Beiträge, da die **Bindungsenergie als Differenz aus teilweise sehr großen Einzelwerten gebildet wird** (Tab. 3.1, Abbn. 3.1).

Tabelle 3.4. Die nach Gln. (1) und (3) berechneten abstandsabhängigen Energien im H_2^+ -Moleküliion.

R [a_0]	$E(R)$ [a.u.]	$E(R)^*$ [a.u.]
0,5	1,079	2,35
1,0	0,212	1,049
1,5	0,005	0,572
2,0	-0,054	0,338
2,5	-0,065	0,208
3,0	-0,059	0,132
3,5	-0,048	0,085
4,0	-0,038	0,055
4,5	-0,028	0,037
5,0	-0,019	0,023

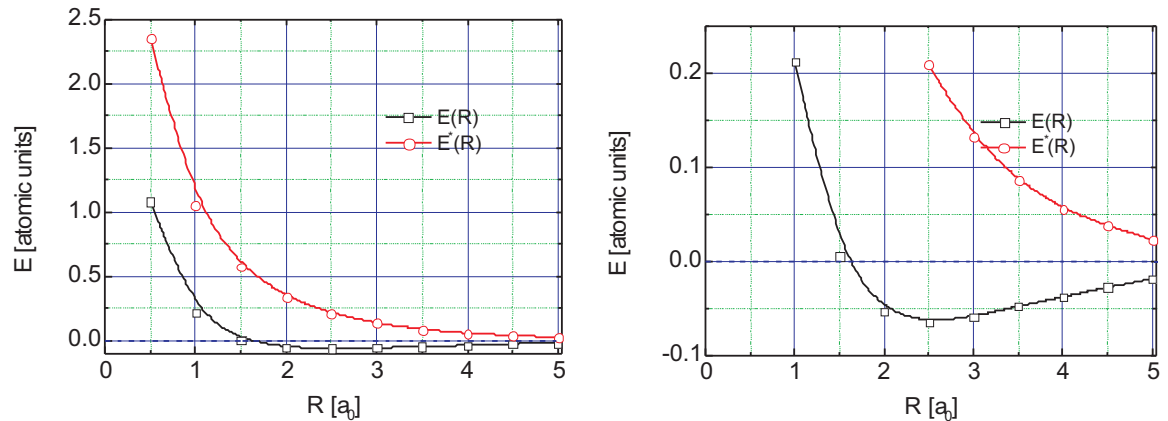


Abb. 3.14. Die nach Gln. (1) und (3) berechneten abstandsabhängigen Energien im H_2^+ -Molekülion. Man sieht in der Feindarstellung die bindende Wechselwirkung. Frappierend ist die **Kleinheit der bindenden Wechselwirkung, insbesondere gemessen am Beitrag für $1/R$, der COULOMBSchen Wechselwirkung der Kerne.**

Satz 3.4 Das normierte MO einer homonuklearen zweiatomigen Bindung lautet

$$\psi = a\phi_1 + b\phi_2, \quad (1)$$

das Überlappungsintegral S beträgt

$$\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = S. \quad (2)$$

Dann gilt bei einem Kernabstand R für den Schwerpunkt $R/2$ des Systems

$$\phi_1(R/2) = \phi_2(R/2) \Rightarrow \phi_1 = \phi_2. \quad (3)$$

Bestimmen Sie das Verhältnis $a : b$, für das $\psi(R/2)$ den maximalen Wert besitzt.

Lösung. Wir suchen das MO ψ als Linearkombination der ϕ_i , wobei wir die Koeffizienten a, b als Veränderliche betrachten. Die normierte Funktion lautet zunächst

$$\psi = \frac{a'\phi_1 + b'\phi_2}{\sqrt{a'^2 + b'^2 + 2a'b'S}}. \quad (4)$$

Wir suchen ein Maximum bei $R/2$ und die Abhängigkeit desselben von den Koeffizienten a', b' . Dazu bilden wir das totale Differential von ψ und setzen es Null:

$$d\psi = \frac{\partial\psi}{\partial a'} da' + \frac{\partial\psi}{\partial b'} db' = 0. \quad (5)$$

Da die beiden Koeffizienten unabhängig voneinander sein sollen, müssen die Ableitungen von ψ nach beiden Koeffizienten für ein Maximum verschwinden. Dazu müssen wir Gl. (4) nach der Quotientenregel differenzieren, und mit Gl. (3) folgt:

$$b'(b' - a') = 0 \wedge a'(a' - b') = 0. \quad (6)$$

Dies ist nur für $a' : b' = 1$ der Fall, also

$$a = b = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}. \quad (7)$$

Satz 3.5 Einem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital nähere sich entlang der x -Achse ein s -, p_x -, p_y - oder ein p_z -Orbital. Zwischen welchen Orbitalen kommt es zu einer σ - bzw. π -Bindung? Zeichnen Sie qualitativ den Verlauf von $S(R)$!

Lösung.

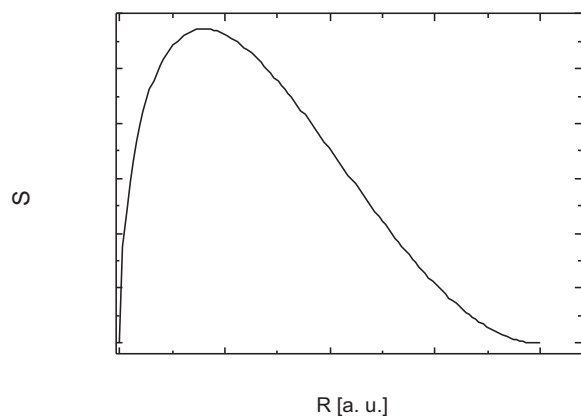


Abb. 3.15. Das Überlappungsintegral für die σ -Bindungen zwischen dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und dem s - und dem p_x -Orbital ist prinzipiell identisch. Die anderen beiden sind Null.

Satz 3.6 Zeigen Sie, daß das homogene Gleichungssystem

$$c_1(1 - \varepsilon) + c_2(2 - 0,5\varepsilon) = 0; \quad (1)$$

$$c_1(2 - 0,5\varepsilon) + c_2(1 - \varepsilon) = 0. \quad (2)$$

nur für ± 2 nichttriviale Lösungen hat.

Lösung.

Nichttriviale Lösungen liegen dann vor, wenn die Säkulardeterminante der Koeffizienten verschwindet:

$$\begin{vmatrix} 1 - \varepsilon & 2 - 0,5\varepsilon \\ 2 - 0,5\varepsilon & 1 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (3)$$

Die Auflösung liefert eine Gleichung 2. Grades in ε :

$$(1 - \varepsilon)^2 - (2 - 0,5\varepsilon)^2 = 0 \Rightarrow \varepsilon = \pm 2. \quad (4)$$

Satz 3.7 Für die beiden untersten Niveaus im „eindimensionalen Kasten“ lauten die Eigenwerte und die Eigenfunktionen (Ursprung des Koordinatensystems in der Kastenmitte):

$$E_1 = \frac{h^2}{8m_e L^2} \wedge E_2 = \frac{h^2}{2m_e L^2} \quad (1)$$

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{\pi x}{L}\right) \wedge \Psi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right). \quad (2)$$

Wie genau approximieren die Näherungsfunktionen

$$F_1 = N_1 \left(\frac{L^2}{4} - x^2\right) \wedge F_2 = N_2 x \left(\frac{L^2}{4} - x^2\right) \quad (3)$$

die Eigenwerte und Eigenfunktionen?

Lösung. Die Lösung läuft in mehreren Schritten ab:

- Bestimmung der Normierungsfaktoren N_1 und N_2 in Gln. (3);
- Bestimmung des Kurvenverlaufs der Eigenfunktionen;
- Einsetzen in die SCHRÖDINGER-Gleichung zur Bestimmung der Eigenwerte der Energie;
- Vergleich mit den exakten Werten.

$$\langle F_1 | F_1 \rangle = N_1^2 \int_{-L/2}^{L/2} \left(\frac{L^2}{4} - x^2\right)^2 dx = 2N_1^2 \int_0^{L/2} \left(\frac{L^2}{4} - x^2\right)^2 dx = 1 \quad (4)$$

$$2N_1^2 \times \frac{L^5}{60} = 1 \Rightarrow N_1 = \sqrt{\frac{30}{L^5}} \quad (5)$$

$$\langle F_2 | F_2 \rangle = N_2^2 \int_{-L/2}^{L/2} \left(\frac{L^2}{4}x - x^3\right)^2 dx = 2N_2^2 \int_0^{L/2} \left(\frac{L^2}{4}x - x^3\right)^2 dx = 1 \quad (6)$$

$$2N_2^2 \times \frac{L^7}{1680} = 1 \Rightarrow N_2 = \sqrt{\frac{840}{L^7}} \quad (7)$$

Näherungswert ε_1 :

$$\varepsilon_1 = \langle F_1 | \mathbf{H} | F_1 \rangle = 1,013E_1 \quad (8)$$

$$\varepsilon_2 = \langle F_2 | \mathbf{H} | F_2 \rangle = 1,064E_2 \quad (9)$$

$$\varepsilon_1 > E_1 \wedge \varepsilon_2 > E_2. \quad (10)$$

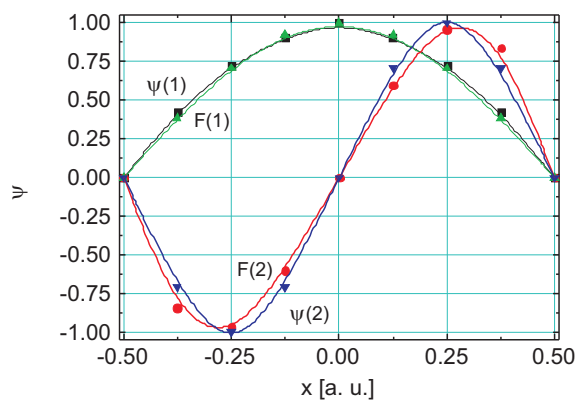


Abb. 3.16. Die Näherungsfunktionen F_1 und F_2 approximieren die exakten Funktionen sehr gut, aber nicht genau. Dadurch werden die Eigenwerte für die Energie absolut zu groß errechnet.

4 Hückelsche MO-Theorie

4.1 π -Systeme und Elektronendelokalisation

4.1.1 Eigenwerte für die Energie

ERICH HÜCKEL formulierte bereits in den 1930iger Jahren für π -Systeme eine besonders luzide Theorie für Elektronensysteme mit vollständiger Delokalisation. Wie sich im Verlaufe seiner Untersuchung herausstellte, sind diese Systeme alle eben, und ihr Prototyp ist die einfachste aromatische Verbindung, das Benzol. HÜCKEL machte folgende Annahmen:

- Vollständige Trennung von σ - und π -Elektronen.
- Es wird nur die oberste Elektronenschale berücksichtigt.
- Die als Basis-AOs verwendeten Funktionen sind orthonormiert.
- Die MOs werden aus geeigneten LCAOs zusammengestellt.
- Es gibt keine WW zwischen nicht benachbarten Zentren μ und κ , sondern nur zwischen benachbarten Zentren; sie erhalten die Nomenklatur $\mu\nu$:

$$\int_V \Phi_\mu \mathbf{H}_H \Phi_\nu dV = \langle \mu | \mathbf{H}_H | \nu \rangle \neq 0, \quad (4.1)$$

$$\int_V \Phi_\mu \mathbf{H}_H \Phi_\kappa dV = \langle \mu | \mathbf{H}_H | \kappa \rangle = 0. \quad (4.2)$$

- Die verschiedenen Atomorbitale sollen nirgendwo gleichzeitig endliche Werte haben (**Z**ero **D**ifferential **O**verlap, ZDO).
- Damit ist insbesondere das Überlappungsintegral S Null:

$$\int_V \Phi_\mu \Phi_\nu = \langle \mu | \nu \rangle = 0. \quad (4.3)$$

- Damit enthält der HÜCKEL-Operator bereits die Topologie des (ebenen) Systems.

- Handelt es sich um ein System nur einer Atomsorte (Kohlenstoff-Gerüst), so ist das COULOMB-Integral für alle C-Atome α , das Resonanzintegral zwischen zwei benachbarten Zentren β . α ist also die Energie eines Elektrons in einem $p\pi$ -Orbital des Kohlenstoffs vor der WW mit anderen Orbitalen, und β ist die Energie der WW zwischen Orbitalen benachbarter Atome.

Mit diesen Axiomen lassen sich nun analog zur Zweizentren-Bindung sofort die HÜCKEL-Determinanten für ein beliebiges C-Gerüst angeben.

4.1.2 HMOs

4.1.2.1 Gesamtenergie des Systems. Durch Aufsummierung der einzelnen Energien der MOs, gewichtet mit der Zahl der Elektronen, erhält man die Gesamtenergie:

$$E_{\pi} = \sum_{J=1}^n b_J \varepsilon_J. \quad (4.4)$$

4.1.2.2 Koeffizienten. Die Säkular-Gln. (3.42) werden mit den HÜCKELschen Vereinfachungen ($S = 0$, WW nur zwischen benachbarten Atomen μ und ν , $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$) zu

$$c_A(\alpha - \varepsilon) + c_B \beta_{AB} = 0; \quad (4.5)$$

$$c_A \beta_{AB} + c_B(\alpha - \varepsilon) = 0; \quad (4.6)$$

allgemein also

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu\nu}(\alpha - \varepsilon) + c_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} = 0, \quad (4.7)$$

wobei $\beta_{\mu\nu} = \beta$ Null, nur für $\nu = \mu \pm 1$ verschieden von Null.

Dies wird üblicherweise mit $B_{\mu\nu}$ bezeichnet:

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu\nu}(\alpha - \varepsilon_{\mu}) + c_{\mu\nu} \beta B_{\mu\nu} = 0. \quad (4.8)$$

Mit der Bezeichnung

$$-x_{\mu} = \frac{\alpha - \varepsilon_{\mu}}{\beta}, \quad (4.9)$$

wobei α nur dann einen endlichen Wert hat, wenn $\mu = \nu$, was man mit dem KRONECKER- δ

$$\delta_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \text{if } \mu = \nu \\ 0 & \text{if } \mu \neq \nu \end{cases}$$

erfaßt, wird

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} -c_{\mu\nu} x_{\mu} \delta_{\mu\nu} + c_{\mu\nu} B_{\mu\nu} = 0; \quad (4.10)$$

für die Säkulardeterminante, die auch HÜCKEL-Determinante genannt wird,

$$| B_{\mu\nu} - x_{\mu} \delta_{\mu\nu} | = 0. \quad (4.11)$$

Damit ergeben sich die Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten der einzelnen Energieeigenwerte zu

$$\sum_{\nu=1}^n c_{\nu} (B_{\mu\nu} - x_{\mu} \delta_{\mu\nu}) = 0. \quad (4.12)$$

Beispiel 4.1. Benzol: Determinante, Energie-Eigenwerte.

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (4.13)$$

oder, was dasselbe ist (Division durch β , und $\frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$ wird auf $-x$ gesetzt):

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0. \quad (4.14)$$

Diese Determinante läßt sich leicht entwickeln in ein Polynom 6. Grades, oder aber unter Symmetriebetrachtungen faktorisieren in zwei Unterdeterminanten 4. und 2. Grades:

1. Welchem Symmetrietyp gehört das Molekül an?
2. Bei Spiegelung an einer Symmetrieachse: Welche Atome werden ineinander überführt, welche bleiben unverändert?
3. Bilde die Summe der Zeilen von Atomen, die ineinander überführt werden, nehme dann die unveränderten, ziehe dann die Zeilen der Atome, die ineinander überführt werden, voneinander ab.
4. Verfahre genauso mit den Spalten.

$$\begin{vmatrix} -2x & 2 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & -2x & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2x & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & -2x \end{vmatrix} = 0. \quad (4.15)$$

$$\begin{vmatrix} -2x & 2 & 2 & 0 \\ 2 & -2x & 0 & 2 \\ 2 & 0 & -x & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -x \end{vmatrix} = 0. \quad (4.16)$$

$$-2x \left[-2x(x^2) + 2(2x) \right] - 2(2x^2) + 2 \left[2x(-2x) + 2(4) \right] \quad (4.17)$$

$$-2x(-2x^3 + 4x) - 2(2x^2) + 2(-4x^2 + 8) = 4x^4 - 20x^2 + x^6 = 0. \quad (4.18)$$

$$x^4 - 5x^2 = -4, z = x^2. \quad (4.19)$$

$$x_1 = 2, x_2 = 1, \quad (4.20)$$

und damit die Eigenwerte

$$\varepsilon_i = \alpha + x_i \beta. \quad (4.21)$$

Da α und β negative Energiegrößen darstellen, ergibt sich, daß positive Wurzeln zu bindenden, negative Wurzeln dagegen zu antibindenden Zuständen gehören. Damit ergibt sich folgendes Termschema (Abb. 4.1):

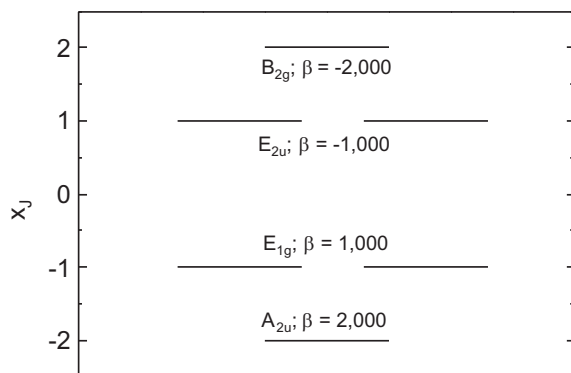


Abb. 4.1. Das HÜCKELSche Termschema für Benzol in Einheiten von x_j und den zugehörigen Symmetrietypen der MOs.

Dieses so erhaltene Energieniveau-Schema muß nun mit dem Spektrum parametrisiert werden, da das HMO-Verfahren darauf verzichtet, die Energien *ab initio* zu bestimmen (Abb. 4.2). Das UV-Spektrum, gegen die Energie aufgetragen, zeigt tatsächlich vier nahezu äquidistante starke Banden, allerdings nicht ganz im Verhältnis 1:2:2:1.

4.1.2.3 Koeffizienten für die MOs. Die MOs sind Linearkombinationen der AOs, deren Koeffizienten nun genau mit den eben gewonnenen Energieeigenwerten bestimmt werden:

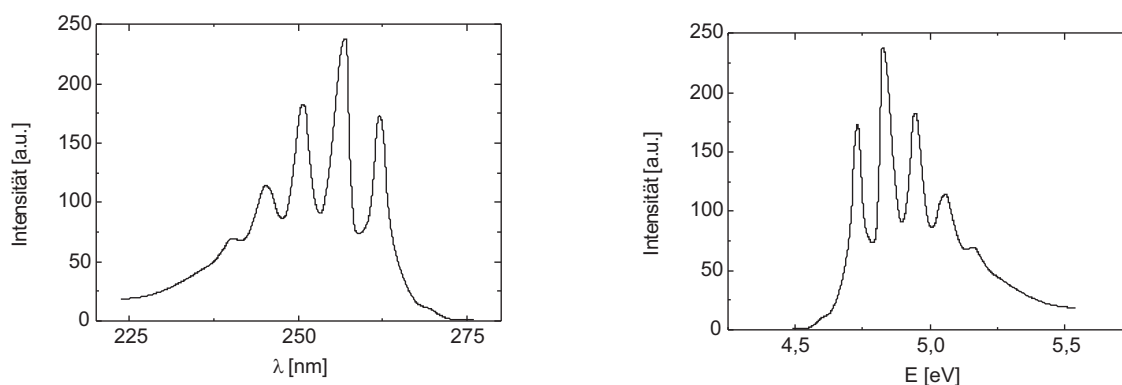


Abb. 4.2. Das UV-Spektrum, gegen die Wellenlänge (lks.) und gegen die Energie (re.) aufgetragen.

$$\Psi_j = \sum_{i=1}^{i=n} c_{ji} \Phi_i \text{ mit } j = 1, 2, \dots, n. \quad (4.22)$$

Aus n AOs werden gleich viele MOs konstruiert: LCAOs.

Beispiel 4.2. Benzol: Koeffizienten der HMOs für das n te Energieniveau.

$$\left. \begin{array}{rcccccc} -x_n c_{n1} & +c_{n2} & & & & +c_{n6} & = & 0; \\ c_{n1} & -x_n c_{n2} & +c_{n3} & & & & = & 0; \\ & c_{n2} & -x_n c_{n3} & +c_{n4} & & & = & 0; \\ & & c_{n3} & -x_n c_{n4} & +c_{n5} & & = & 0; \\ & & & c_{n4} & -x_n c_{n5} & +c_{n6} & = & 0; \\ c_{n1} & & & & +c_{n5} & -x_n c_{n6} & = & 0. \end{array} \right\} \quad (4.23)$$

Mit den Energie-Eigenwerten aus Beispiel 4.1: $x_1 = 2, x_2 = x_3 = 1, x_4 = x_5 = -1, x_6 = -2$ wird z. B. für $n = 5$ für Gl. 4.23.1:

$$-(-1) \cdot c_{51} + c_{52} + c_{56} = 0, \quad (4.24)$$

Annahme: $c_{52} = c_{56} = 1 \Rightarrow c_{51} = -2$; für Gl. (4.23.2):

$$(c_{51} = -2) - (c_{52} = 1) \cdot (-1) + c_{53} = 0 \Rightarrow c_{53} = +1, \quad (4.25)$$

für Gl. (4.23.3):

$$(c_{52} = 1) + (c_{53} = 1) + c_{54} = 0 \Rightarrow c_{54} = -2, \quad (4.26)$$

für Gl. (4.23.4):

$$(c_{53} = 1) + (c_{54} = -2) + c_{55} = 0 \Rightarrow c_{55} = 1, \quad (4.27)$$

für Gl. (4.23.5):

$$(c_{54} = -2) + (c_{55} = 1) + c_{56} = 0 \Rightarrow c_{56} = 1, \quad (4.28)$$

(zur Probe) für Gl. (4.23.6):

$$(c_{51} = -2) + (c_{55} = 1) + (c_{56} = 1) = 0. \quad (4.29)$$

Diese Werte müssen noch durch Summenbildung der Quadrate und Division durch deren Wurzel ($\sum_{i=1}^{i=6} c_{5i}^2 = 12; 1/\sqrt{12} = 0,289$) normiert werden, so daß sich schließlich ergibt (Normierungsfaktor für die MOs 1 und 6: $\sqrt{1/6} = 0,408$, für die MOs 2 und 5: $\sqrt{1/12} = 0,289$, für die MOs 3 und 4: $\sqrt{1/16} = 0,25$):

$$\left. \begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_1 & + \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_2 & + \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_3 & + \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_4 & + \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_5 & + \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_6; \\ \Psi_2 &= \sqrt{\frac{2^2}{12}}\Phi_1 & + \sqrt{\frac{1}{12}}\Phi_2 & - \sqrt{\frac{1}{12}}\Phi_3 & - \sqrt{\frac{2^2}{12}}\Phi_4 & - \sqrt{\frac{1}{12}}\Phi_5 & + \sqrt{\frac{1}{12}}\Phi_6; \\ \Psi_3 &= & \sqrt{\frac{4}{16}}\Phi_2 & + \sqrt{\frac{4}{16}}\Phi_3 & & - \sqrt{\frac{4}{16}}\Phi_5 & - \sqrt{\frac{4}{16}}\Phi_6; \\ \Psi_4 &= & -\sqrt{\frac{4}{16}}\Phi_2 & + \sqrt{\frac{4}{16}}\Phi_3 & & - \sqrt{\frac{4}{16}}\Phi_5 & + \sqrt{\frac{4}{16}}\Phi_6; \\ \Psi_5 &= -\sqrt{\frac{2^2}{12}}\Phi_1 & + \sqrt{\frac{1}{12}}\Phi_2 & + \sqrt{\frac{1}{12}}\Phi_3 & - \sqrt{\frac{2^2}{12}}\Phi_4 & + \sqrt{\frac{1}{12}}\Phi_5 & + \sqrt{\frac{1}{12}}\Phi_6; \\ \Psi_6 &= -\frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_1 & + \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_2 & - \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_3 & + \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_4 & - \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_5 & + \frac{1}{\sqrt{6}}\Phi_6; \end{aligned} \right\} \quad (4.30)$$

Die Elektronendichte ist dem Quadrat der Wellenfunktion proportional. Die Wellenfunktionen sind in Abb. 4.3 dargestellt.

4.2 Atombahnfunktionen und Hybridisierung

4.2.1 Typen der chemischen Bindung

Wir unterscheiden zwischen σ - π - und δ -Bindungen (Abbn. 4.4 – 4.7 u. 5.18).

Das Methan-Molekül weist exakte T_d -Symmetrie auf, d. h. vier exakt gleiche Bindungen mit einem Bindungswinkel von $108^\circ 28'$ (Abb. 4.7). Wie kommt man von einem kugelsymmetrischen s - und 3 hantelförmigen p -Orbitalen, die in die drei Richtungen des cartesischen Koordinatensystems zeigen, zu Tetraeder-Orbitalen?

Der Grundzustand des C-Atoms ist 3P : $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Anregung führt zum tetravalenten 5S -Zustand $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$, also zu jeweils einfach besetzten $2s$ - und den 3 $2p$ -Orbitalen. Die Ladungsverteilung sieht dann folgendermaßen aus:

$$d\rho = e_0 \left(\Phi_{2s}^2 + \Phi_{2p_x}^2 + \Phi_{2p_y}^2 + \Phi_{2p_z}^2 \right) dV \quad (4.31)$$

$$d\rho = e_0 \left((R_{2s}^2 + (R_{2p}\Theta_{2p_x})^2) + (R_{2p}\Theta_{2p_y})^2 + (R_{2p}\Theta_{2p_z})^2 \right) dV; \quad (4.32)$$

$$d\rho = e_0 \left[R_{2s}^2 \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)^2 + R_{2p}^2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \right)^2 \times \left(\cos^2 \phi \sin^2 \vartheta + \sin^2 \phi \sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta \right) \right] dV; \quad (4.33)$$

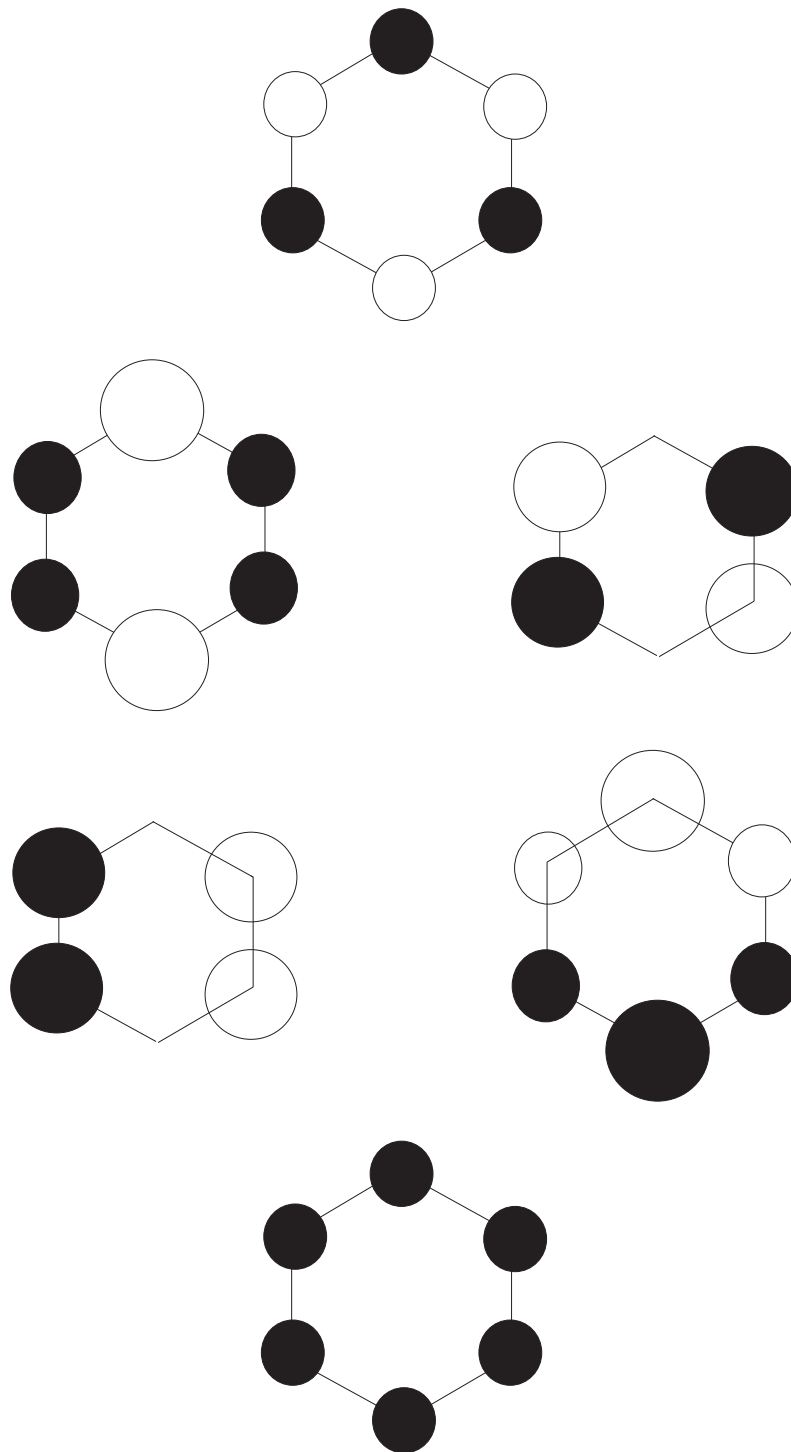


Abb. 4.3. LCAO-MOs von Benzol in der HÜCKELschen Näherung. Anhand der *Knödel-Plots* sieht man sehr schön die Knotigkeits-Regel bestätigt.

$$d\rho = e_0 \left[\frac{1}{4\pi} R_{2s}^2 + \frac{3}{4\pi} R_{2p}^2 \left(\sin^2 \vartheta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) + \cos^2 \vartheta \right) \right] dV : \quad (4.34)$$



Abb. 4.4. Zwei s -Orbitale erzeugen eine σ -Bindung, genauer: eine $\sigma_s - \sigma_s$ -Bindung; ein $2p$ - und ein s -Orbital erzeugen eine σ -Bindung, genauer: eine $\sigma_s - \sigma_p$ -Bindung. **Der Ladungsschwerpunkt liegt auf der Kern-Kern-Verbindungsachse.**

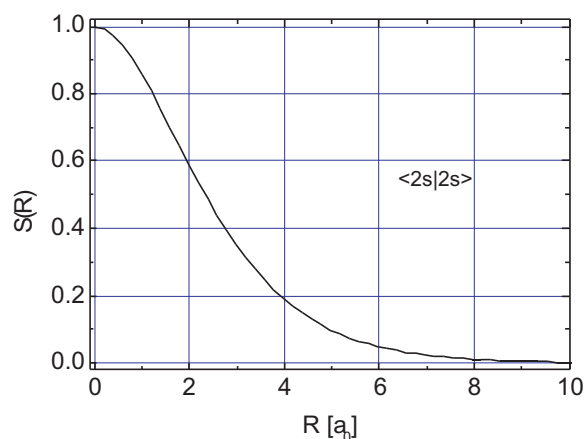


Abb. 4.5. Das Überlappungsintegral von zwei $2s$ -Elektronen des Kohlenstoffatoms, die eine $\sigma_s - \sigma_s$ -Bindung ausbilden (nach [8]).

die Ladungsverteilung ist also winkelunabhängig, also radialsymmetrisch, die Ladung ($1 e_0$) ist einfach geviertelt; danach befindet sich bei vier wechselwirkungsfreien Elektronen in jedem Orbital genau eine ganze Elementarladung. *Die Kugelsymmetrie der Ladungsverteilung wird durch die Vorzugsrichtungen der Orbitale in keiner Weise beeinflusst!*¹

Es sind aber alle möglichen orthonormierten Bahnfunktionen möglich und zugelassen, um diese Ladungsverteilung zu beschreiben, etwa auch Hybridfunktionen, die im Falle einer sog. sp^3 -Hybridisierung zu einem Viertel s -Charakter und zu drei Vierteln p -Charakter aufweisen:

$$\begin{aligned}
 h_1 &= a_{11}\Phi_{2s} + a_{12}\Phi_{2x} + a_{13}\Phi_{2y} + a_{14}\Phi_{2z} \\
 h_2 &= a_{21}\Phi_{2s} + a_{22}\Phi_{2x} + a_{23}\Phi_{2y} + a_{24}\Phi_{2z} \\
 h_3 &= a_{31}\Phi_{2s} + a_{32}\Phi_{2x} + a_{33}\Phi_{2y} + a_{34}\Phi_{2z} \\
 h_4 &= a_{41}\Phi_{2s} + a_{42}\Phi_{2x} + a_{43}\Phi_{2y} + a_{44}\Phi_{2z}.
 \end{aligned} \tag{4.35}$$

In die Ecken eines Tetraeders zeigen die **Hybridorbitale** (Abb. 4.8)

$$\begin{aligned}
 h_1 &= t_1 = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) \\
 h_2 &= t_2 = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z) \\
 h_3 &= t_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z) \\
 h_4 &= t_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z).
 \end{aligned} \tag{4.36}$$

¹Dieses Ergebnis ist in Wirklichkeit eine Manifestation der Isotropie der Kugelfunktionen, wenn ihre Betragsquadrate über alle m (in diesem Falle $-1, 0, +1$ für $l = 1$) aufsummiert werden.

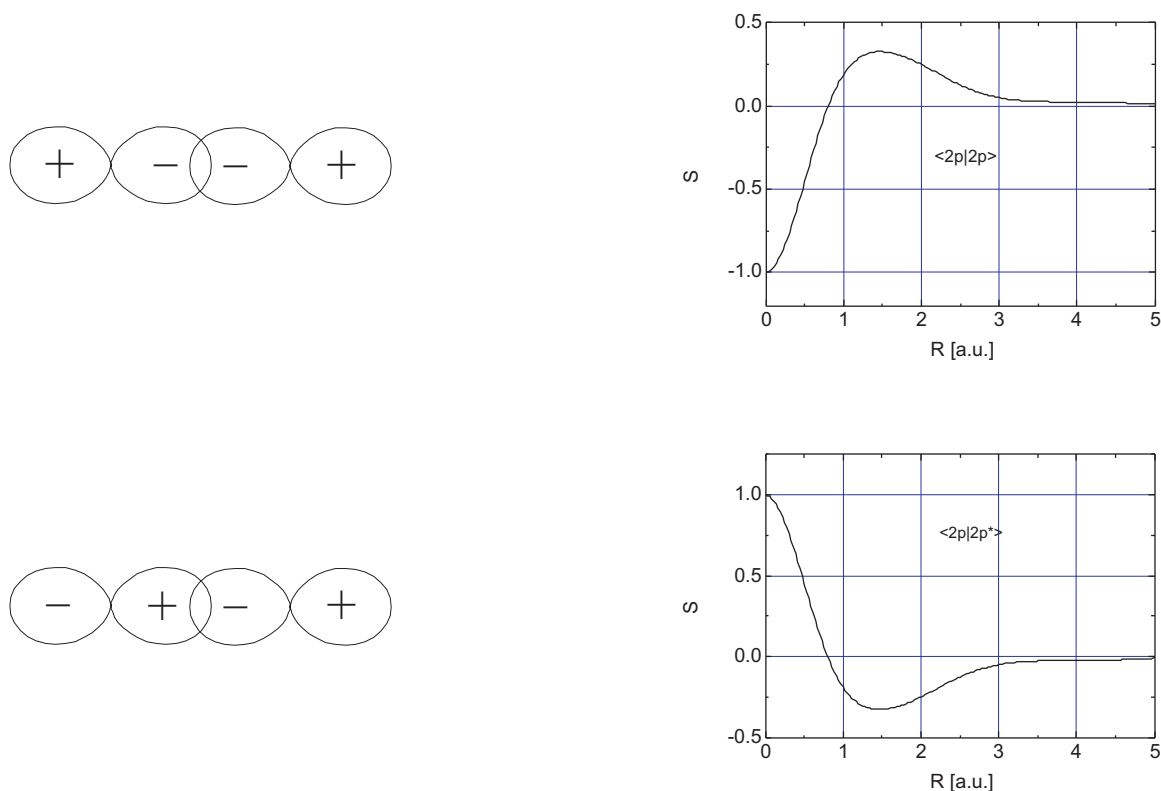


Abb. 4.6. Oben lks.: Zwei p -Orbitale erzeugen eine σ -Bindung, genauer: eine $\sigma_p - \sigma_p$ -Bindung. Oben re.: das zugehörige Überlappungsintegral. Unten lks.: Zwei p -Orbitale erzeugen eine σ^* -Bindung, genauer: eine $\sigma_p - \sigma_p^*$ -Bindung. Unten re.: das zugehörige Überlappungsintegral. Es ist zur x -Achse achsensymmetrisch [8].

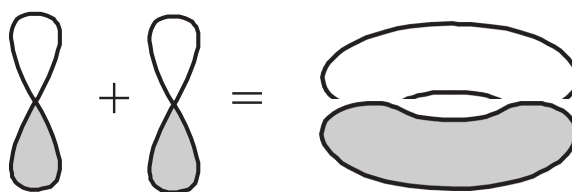


Abb. 4.7. Zwei $2p$ -Orbitale erzeugen eine π -Bindung, genauer: eine $\pi_p - \pi_p$ -Bindung. **Der Ladungsschwerpunkt liegt senkrecht zur Kern-Kern-Verbindungsachse.**

In der Abb. 4.9 sind die drei möglichen Hybridfunktionen und ihre Quadrate nebeneinandergestellt. Man beachte bei den Atombahnfunktionen den kleinen negativen Lappen.

Damit ist gezeigt, daß *die Hybridisierung lediglich ein Modell ist, das gewisse Bindungsrichtungen und Molekülsymmetrien erklären kann.* Dadurch wird sie aber genausowenig zur Realität wie die Bahnen des BOHRschen Atommodells.



Abb. 4.8. Methan in 2 symbolischen Darstellungen: Keilformel und Kalottenmodell.

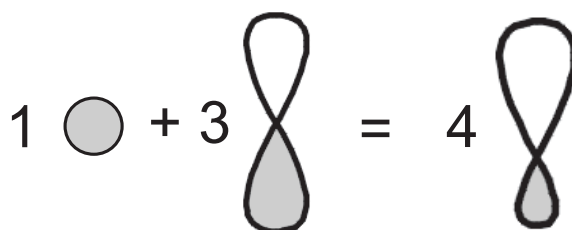


Abb. 4.9. Ein $2s$ -Orbital und drei $2p$ -Orbitale erzeugen vier σ -Bindungen, die in die Ecken eines Tetraeders zeigen.

Es sei hier abschließend angemerkt, daß die molekulare Struktur in erster Linie durch zwei Beiträge bestimmt wird:

- die Bindungsenergie, die auf dem Grad der Überlappung zwischen einzelnen AOs beruht, und
- durch die Abstoßung zwischen den Elektronen.

Wie sich herausgestellt hat, dominiert oft der zweite Effekt.

4.3 Aufgaben und Lösungen

Satz 4.1 Welche der folgenden HÜCKEL-MOs sind normiert?

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2), \quad (1)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_1 - 2\phi_2 + \phi_3). \quad (2)$$

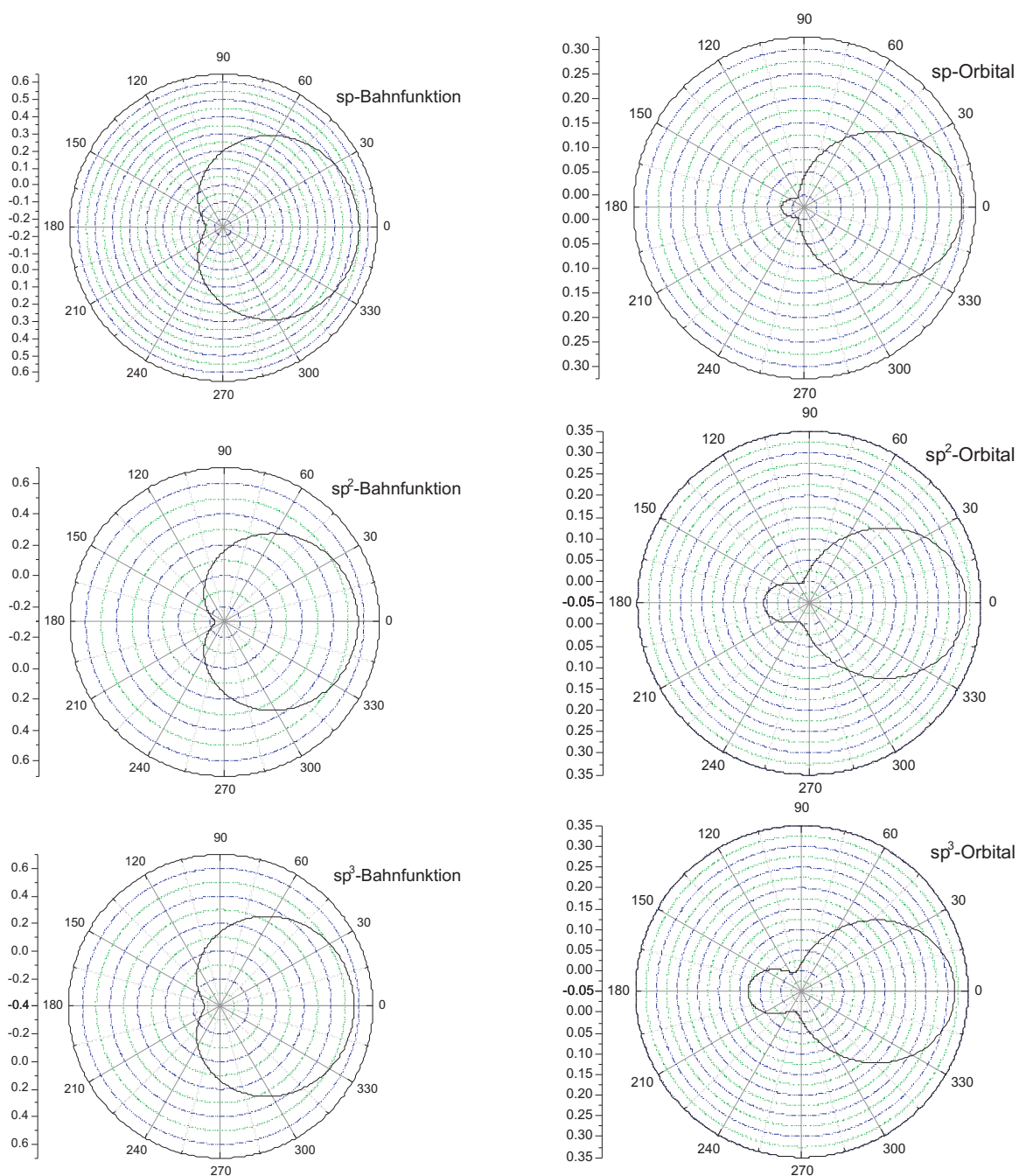


Abb. 4.10. Die Hybridfunktionen sp , sp^2 und sp^3 und ihre Quadrate, die Hybridorbitale, im Polardiagramm.

Satz 4.2 Berechnen Sie für das lineare π -Elektronensystem A-B-A die Energie-Näherungswerte ε_1 , ε_2 und ε_3 . Zeichnen Sie das resultierende Eigenwert-Schema für steigende Werte von β_{12} (aus Symmetriegründen ist $\alpha_1 = \alpha_3$ und $\beta_{12} = \beta_{23}$)!

Lösung. Die Säkulardeterminante für dieses System lautet

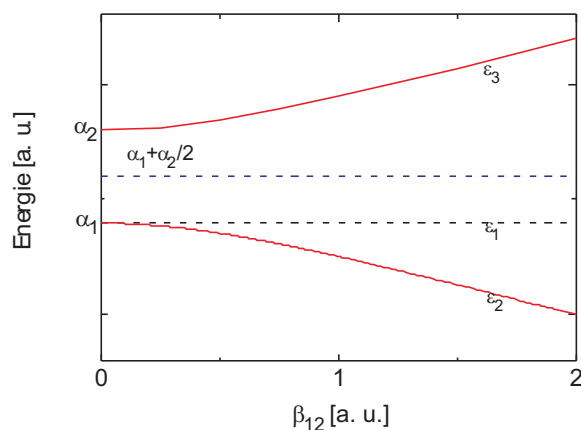


Abb. 4.11. Für zunehmende Werte des Resonanzintegrals β_{12} sinkt der resultierende Eigenwert unter das COULOMB-Integral α_1 .

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - \varepsilon & \beta_{12} & 0 \\ \beta_{12} & \alpha_2 - \varepsilon & \beta_{12} \\ 0 & \beta_{12} & \alpha_1 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (1)$$

woraus sich das Polynom

$$(\alpha_1 - \varepsilon)^2(\alpha_2 - \varepsilon) - 2\beta_{12}^2(\alpha_1 - \varepsilon) = 0, \quad (2.1)$$

$$(\alpha_1 - \varepsilon)[(\alpha_1 - \varepsilon)(\alpha_2 - \varepsilon) - 2\beta_{12}^2] = 0. \quad (2.2)$$

ergibt, das die Wurzeln hat:

$$\varepsilon_1 = \alpha_1, \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_{2,3} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 8\beta_{12}^2}. \quad (3.2)$$

Damit ergibt sich folgendes Eigenwert-Schema für steigende Werte von β_{12} (Abb. 4.2).

Satz 4.3 Bestimmen Sie die Eigenwerte der Energie ε_i , die LCAOs ψ_i , die Gesamt- π -Elektronenenergien E_π sowie die Ladungsordnungen ρ_i für das Allylanion, das Allylradikal und das Allylkation!

Lösung. Die HÜCKEL-Determinante lautet:

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 \\ 1 & -x & 1 \\ 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0, \quad (1)$$

was zu den Wurzeln für die Eigenwerte der Energie führt:

$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \Rightarrow x_1 = \sqrt{2}, \quad (2.1)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha \Rightarrow x_2 = 0, \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta \Rightarrow x_3 = -\sqrt{2}. \quad (2.3)$$

Die zu den Eigenwerten ε_i gehörenden LCAOs ψ_i erhält man durch Einsetzen der Werte x_i in die Säkulargleichungen:

$$x_1 c_{11} + c_{12} = 0; \quad (3.1)$$

$$c_{21} - x_2 c_{22} + c_{23} = 0; \quad (3.2)$$

$$c_{32} - x_3 c_{33} = 0. \quad (3.3)$$

Z. B. ergibt sich aus Gl. (3.1) für $x_i = \sqrt{2}$ mit der Annahme $c_{11} = 1$ c_{12} zu $+\sqrt{2}$, daraus auch c_{13} zu 1. Das unterste MO ist also die LCAO

$$\psi_1 = \phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3, \quad (4)$$

was normiert werden muß:

$$\sum_i c_{1i}^2 = 1, \quad (5)$$

im Augenblick ist die Summe der Quadrate aber $1 + 1 + 2 = 4$, daraus die Wurzel macht 2:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_3) + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2, \quad (6.1)$$

entsprechend

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3), \quad (6.2)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_3) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2, \quad (6.3)$$

was wiederum die Knotenregel bestätigt.

Der Grundzustand des Allylkations wird durch die Besetzungszahlen $b_1 = 2, b_2 = 0, b_3 = 0$ beschrieben. Damit ergibt sich die Gesamt- π -Elektronenenergie E_π zu

$$E_\pi = \sum_{i=1}^2 b_i \varepsilon_i = 2(\alpha + 1,414\beta) = 2\alpha + 2,828\beta. \quad (7.1)$$

Im Allyl-Radikal kommt ein Elektron hinzu:

$$E_\pi = 3\alpha + 2,828\beta, \quad (7.2)$$

und im Allyl-Anion zwei Elektronen (insgesamt vier):

$$E_\pi = 4\alpha + 2,828\beta. \quad (7.3)$$

Damit ergeben sich die Ladungsordnungen nach

$$\rho_i = \sum_{j=1}^3 b_j c_{ji}^2 \quad (8)$$

im Kation zu $\rho_1 = 0,5, \rho_2 = 1, \rho_3 = 0,5$, im Radikal zu $\rho_1 = 1, \rho_2 = 1, \rho_3 = 1$, und im Anion zu $\rho_1 = 1,5, \rho_2 = 1, \rho_3 = 1,5$.

Satz 4.4 Bestimmen Sie nach HÜCKEL die sterisch stabilste Konfiguration der Moleküle H_3^+ , H_3 und H_3^- !

Lösung. Die HÜCKEL-Determinante lautet:

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 \\ 1 & -x & 1 \\ 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0, \quad (1)$$

was zu den Wurzeln $(x(x^2 - 2) = 0)$ für die Eigenwerte der Energie führt:

$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \Rightarrow x_1 = \sqrt{2}, \quad (2.1)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha \Rightarrow x_2 = 0, \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta \Rightarrow x_3 = -\sqrt{2}. \quad (2.3)$$

Damit werden die Gesamtenergien

$$\text{H}_3^+ : \varepsilon_1 = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta; \quad (3.1)$$

$$\text{H}_3 : \varepsilon_2 = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta; \quad (3.2)$$

$$\text{H}_3^- : \varepsilon_3 = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta. \quad (3.3)$$

Für das cyclische H_3 ergibt sich die HÜCKEL-Determinante zu

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 1 \\ 1 & -x & 1 \\ 1 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0, \quad (4)$$

was zu den Wurzeln $((x-1)^2(x+2) = 0)$ für die Eigenwerte der Energie führt:

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta, \quad (5.1)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha - \beta. \quad (5.2)$$

Damit werden die Gesamtenergien

$$H_3^+ : \varepsilon_1 = 2\alpha + 4\beta; \quad (6.1)$$

$$H_3 : \varepsilon_2 = 3\alpha + 3\beta; \quad (6.2)$$

$$H_3^- : \varepsilon_3 = 4\alpha + 2\beta. \quad (6.3)$$

- H_3^+ ist in der trigonalen Konfiguration stabiler.
- Für H_3 ergibt sich nahezu kein Unterschied (genauere Rechnungen zeigen, daß die lineare Anordnung stabiler ist).
- H_3^- ist in der linearen Konfiguration bedeutend stabiler.

5 Spezielle Systeme

In diesem mehr beschreibenden Kapitel werden suggestive Denkvorstellungen der Valenzbond (VB)-Methode *ad absurdum* geführt. Die Überlegenheit der Molekülorbital (MO)-Methode erweist sich insbesondere in der Beschreibung höherer Atomaggregate (Clustern) bis hin zu unendlich ausgedehnten Strukturen.

5.1 Höhere Aromaten

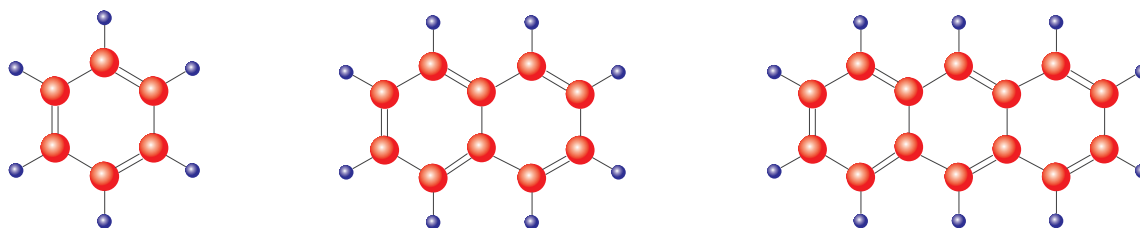


Abb. 5.1. Die ersten 3 kondensierten Aromaten Benzol, Naphtalin und Anthracen.

In ganz analoger Weise erzeugt man die Termschemata für die kondensierten Aromaten der Symmetriegruppen D_{2h} bzw. D_{6h} für Benzol selbst (Abb. 5.1). Typisch ist ein **Zusammenrücken der Energieniveaus**, das irgendwann dazu führt, daß der energetische Abstand zwischen den einzelnen Niveaus ununterscheidbar wird \Rightarrow Ausbildung von **Bändern**. Dies gilt, gleich, ob es sich um eine Kondensation zu Ringen wie im vorliegenden Fall oder eine Aufweitung zu Annulenen handelt (Abb. 5.2). Wichtig ist allein, daß die **Größe der betrachteten Einheit zunimmt, innerhalb derer eine chemische WW stattfindet** (Kondensation von Edelgasatomen oder Sauerstoff-Molekülen reicht dazu also nicht aus!). Diese sind also zuerst im optischen Bereich ausgeprägt, der einen kontinuierlichen Übergang zur Photoelektronen-Spektroskopie (PE-Spektroskopie, Anregung mit He-Linien, 24,2 eV) bzw. XPS erlaubt. Insbesondere ist bei den höheren Aromaten durchaus bereits metallischer Glanz zu beobachten, also stark gerichtete Reflexion, die schon auf delokalisierte Elektronen hindeutet. In der Tat gibt es auch **Charge-Transfer-Komplexe** (sog. A/D-Systeme von Akzeptor/Donator), die anisotrope elektrische Photo-Leitfähigkeit zeigen. d. h. bei Lichteinwirkung deutlich erhöhte Leitfähigkeit, meist in nur einer Achse.

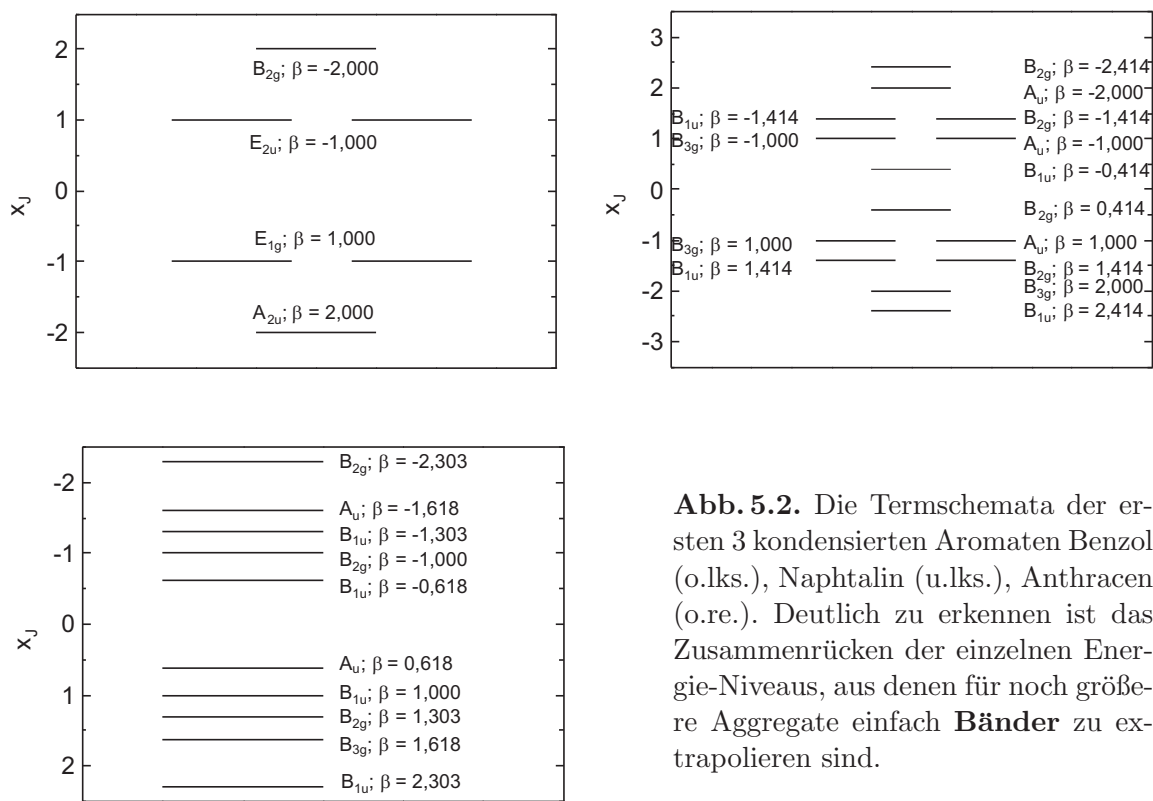


Abb. 5.2. Die Termschemata der ersten 3 kondensierten Aromaten Benzol (o.lks.), Naphtalin (u.lks.), Anthracen (o.re.). Deutlich zu erkennen ist das Zusammenrücken der einzelnen Energie-Niveaus, aus denen für noch größere Aggregate einfach **Bänder** zu extrapolieren sind.

5.2 Metall-Metall-Bindungen

- C: 4 Valenzelektronen und 4 Valenzorbitale niedriger Energie.
- Metalle: wenig Valenzelektronen, aber viele Orbitale. \Rightarrow Metallische Bindung: hohe Koordinationszahl (KZ), stark delokalisierte Elektronen. „Bindungsenergie“: Sublimationswärme / KZ \approx 1,5 eV.

5.2.1 Phänomenologie

- Zweizentren-Bindung mit der Möglichkeit eines Mehrfachbindungsanteils:



- Mehrzentren-Bindung mit gleichen oder verschiedenen Metallatomen in polygonaler oder polyedrischer Anordnung. Die hauptsächlich zu beobachtenden Struktureinheiten sind gleichseitiges Dreieck, D_{3h} , Tetraeder, T_d , Oktaeder, O_h

(Abb. 5.5), trigonale oder quadratische Bipyramide, D_{3h} oder D_{4h} , aber auch Würfel: D_{4h} . Größere Cluster zeigen bereits *kooperative Phänomene* der ausgedehnten Metallanordnungen wie Glanz und Leitfähigkeit.

Es werden in diesem Kapitel einige derartige Komplexe sterisch dargestellt.

5.3 Metall-Cluster mit Metall-Metall-Einfachbindungen

Definition eines **Clusters** von F.A. COTTON: Eine Clusterverbindung ist eine endliche Gruppe von Metallatomen, die zumindest zu einem signifikanten Teil durch direkte Me-Me-Bindungen zusammengehalten werden, obwohl einige Nichtmetallatome an den Cluster gebunden sein können.

5.3.1 Übergangsbereich

- „verdünnte“ Metalle mit Raumnetzstruktur (Alkalimetallsuboxide),
- „verdünnte“ Metalle mit Schichtstruktur (zweidimensionale Metalle, z. B. Ag_2F , Abb. 5.12); und
- eindimensionale mit Kolumnarstruktur (MAGNUSSches Salz) mit der
- Grenze des zweikernigen Komplexes z. B. in den Komplexen mit π -Säuren wie CO oder PF_3 , aber auch PPh_3 .

Abgeschlossenen Schale mit 18 Elektronen (Edelgasregel der Übergangsmetallchemie). Diese Regel bestimmt die Stöchiometrie der Komplexe, indem sie die Zahl der Liganden festlegt. Metallische Eigenschaften findet man in diesen Komplexen nicht, ebensowenig wie im Hg_2Cl_2 , in dem die Hg-Hg-Bindung kovalent und lokalisiert ist. Die typischen Eigenschaften der Metalle beruhen nicht unwesentlich auf deren Elektronenmangel. In diesen Komplexen haben wir aber durch die zahlreichen Liganden eher einen Elektronenüberschuß. Sollen sie also „metallischer“ werden, muß man formal Elektronen entfernen, etwa durch

1. Bildung von mehrkernigen Me-Me-Bindungen (Cluster) oder
2. Bildung von zweikernigen Me-Me-Mehrfachbindungen.

Weg (1) wird etwa bei der Reihe der Cobaltcarbonyle begonnen, in denen zunehmender Metallgehalt das **Clustern** erzwingt (Abbn. 5.3).

Weg (2) wird seltener benutzt, etwa in der Cr-Gruppen- und Nb-Gruppen-Chemie (bis zu Vierfachbindungen wg. sterischer Hinderungen durch terminale Liganden, Abbn. 5.4). Da die $4d$ - und $5d$ -Bahnfunktionen viel weiter ausladen als die $3d$ -Orbitale, sind dort auch bei formal höheren Oxidationszahlen Me-Me-Bindungen möglich.

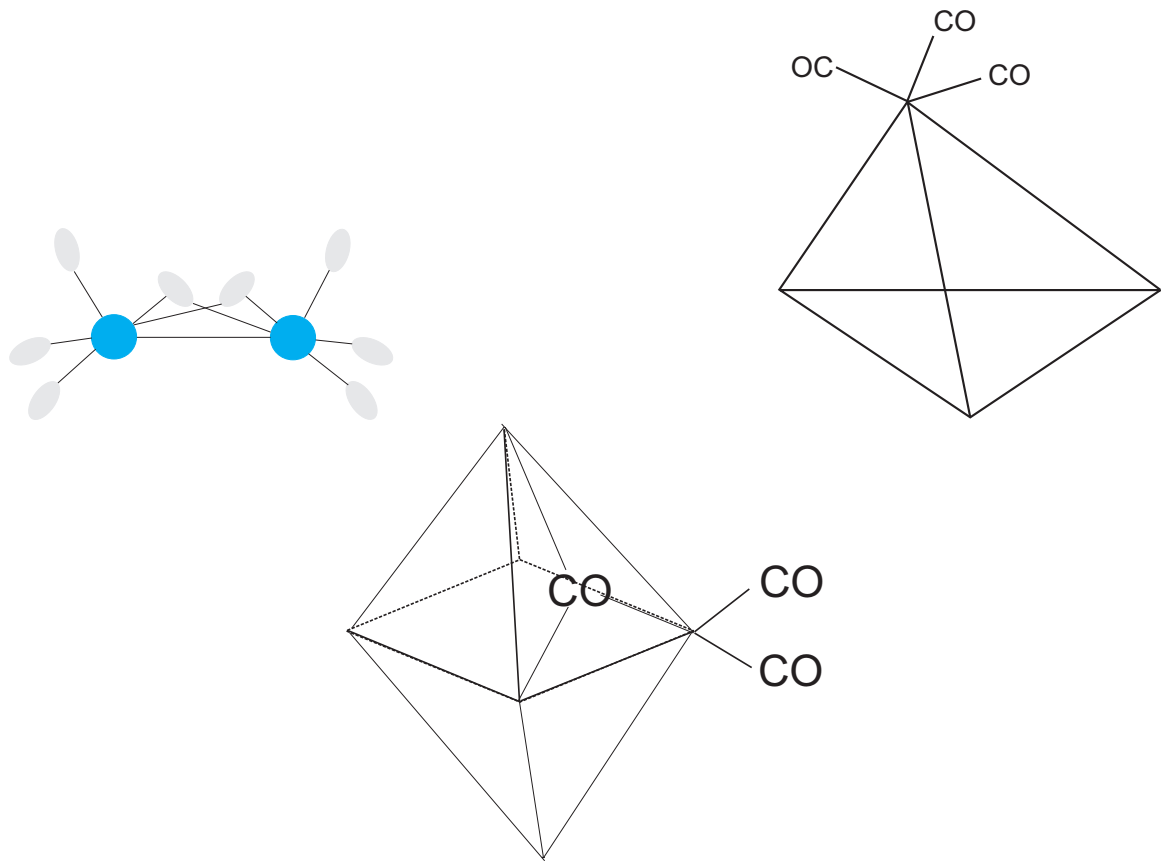


Abb. 5.3. Verschiedene Kobalt-Kompepe: Durch das sinkende Verhältnis Co:CO von 4 nach $2\frac{2}{3}$ [(CO)₄Co-Co(CO)₄ über das T_d -Molekül Co₄(CO)₁₂ zum O_h -Molekül Co₆(CO)₁₆, bei dem jedes Co-Atom zwei terminale CO-Liganden trägt und weitere sechs sich über den sechs Oktaederflächen befinden], wird das Clustern erzwungen.

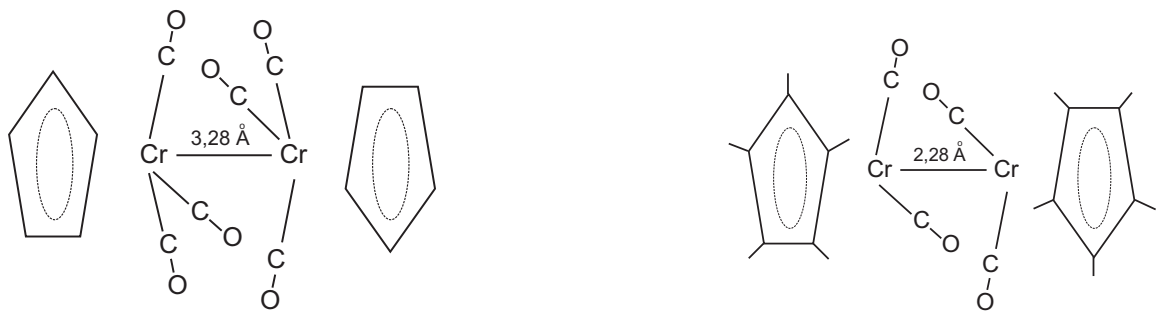


Abb. 5.4. Die Bindungslänge zwischen den beiden Cr-Atomen verkürzt sich drastisch um etwa 30 %, entzieht man dem linken Molekül zwei CO-Liganden, die als sog. π -Säuren wirken, d. h. dem Molekül-Skelett (und antibindenden Niveaus) π -Elektronen entziehen.

Tabelle 5.1. Halogeno-Cluster des Niob und Molybdän mit formal gebrochenen Oxidationszahlen. Im O_h hat jedes Atom 4 nächste Nachbarn (Bindungsordnung β = Anzahl der Restelektronen dividiert durch 4×6).

$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	$[\text{Nb}_6\text{I}_8]^{3+}$	$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$
Cl: 12 p	I: 8 p	Cl: 8 p
Nb: 18 d + 12 s	Nb: 18 d + 12 s	Mo: 24 d + 12 s
Σ_1 : 42 - 2 = 40	Σ_1 : 38 - 3 = 35	Σ_1 : 44 - 4 = 40
Nb-Cl: 24	Nb-I: 16	Mo-Cl: 16
Σ : 16	Σ : 19	Σ : 24
β : $\frac{2}{3}$; 16 : 24	β : 0, 79; 19 : 24	β : 1, 00; 24 : 24

Zu viele Elektronen in der Valenzschale sind vor allem deswegen hinderlich, weil sie auch antibindende Zustände besetzen. Daher findet man bei den niederen Halogeniden und Chalkogeniden Me-Me-Bindungen nur bei den frühen Übergangsmetallen. Können dagegen Elektronen aus den antibindenden Niveaus abgezogen werden (wie bei den π -Säuren), sind zahlreiche Clusterbildungen möglich.

In vielen derartigen Gebilden ist die Me-Me-Bindung nicht durch einfache Valenzstriche zu beschreiben, da durch die Stöchiometrie der Verbindungen oft gebrochene Me-Me-Bindungsordnungen entstehen, während die Strukturen regelmäßige Polyeder von Metallatomen enthalten. Dieser Symmetrie gerecht wird nur eine qualitative oder semiquantitative MO-Methode, die durch die hohe Symmetrie der Metallatome sehr erleichtert wird (Tabelle 5.1):

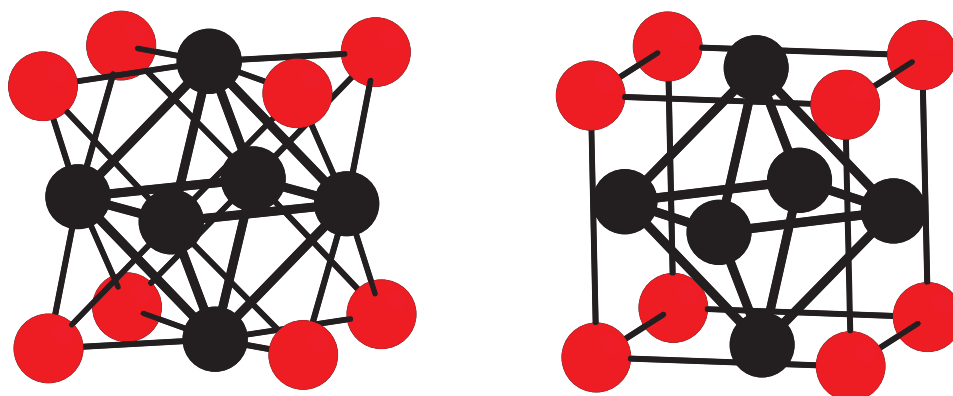


Abb. 5.5. Die erste oktaedrische Struktureinheit der Niob-, Molybdän- und Wolframcluster: Me_6Cl_8 : ein Metallatom-Oktaeder, dessen acht Flächen von jeweils einem Cl-Atom gekrönt werden.

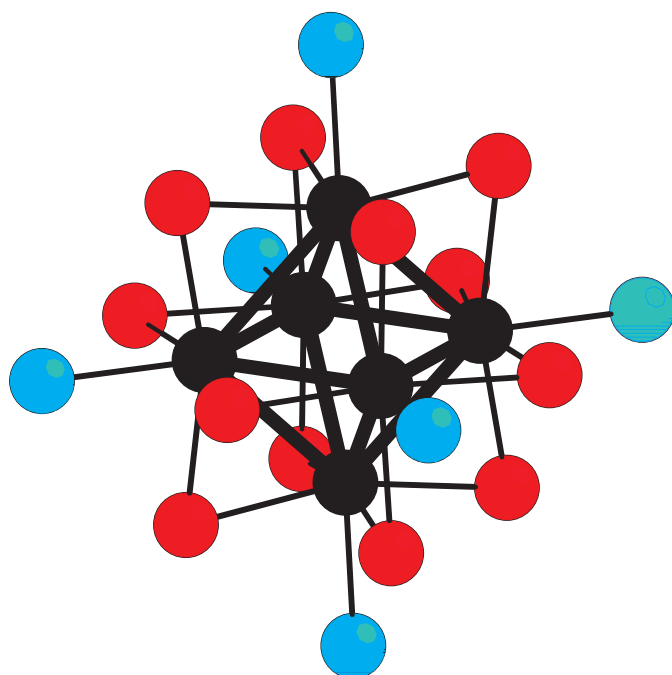


Abb. 5.6. Die zweite oktaedrische Struktureinheit der Molybdän- und Wolframcluster: $\text{Me}_6\text{Cl}_{12}$: ein Metallatom-Oktaeder (schwarz), dessen zwölf Kanten von jeweils einem Cl-Atom gekrönt werden (rot). Mit den sechs terminalen Cl-Atomen (cyan) ergibt sich die Formel $[\text{Me}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6 = \text{MeCl}_3$.

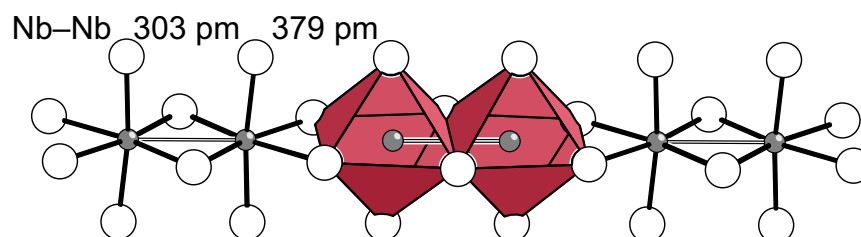
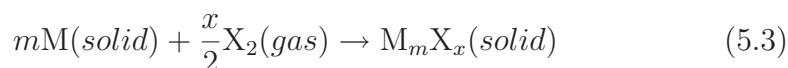


Abb. 5.7. Im Nb_2Cl_4 sind jeweils zwei Oktaeder durch eine Nb-Nb-Bindung enger miteinander verbunden [9].

- Me-Me-Bindungen treten auf bei Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen aus folgenden 3 Gründen:

- energetischer Grund: für den BORN-HABER-Kreisprozeß für die Reaktion



ist die Verdampfungswärme des Metalls sehr hoch (4 – 5 eV für Zr, W, Ir ...). Bei der Darstellung einer Verbindung, in der das Verhältnis x/m klein, also der Metallanteil hoch, ist, wird nicht genügend Energie durch M-X-Bindungsbildung frei.

- Sterischer Grund: Bei einer hohen Zentralladung werden die Orbitale stark kontrahiert, wodurch die Überlappungsmöglichkeit mit den Nachbarato-

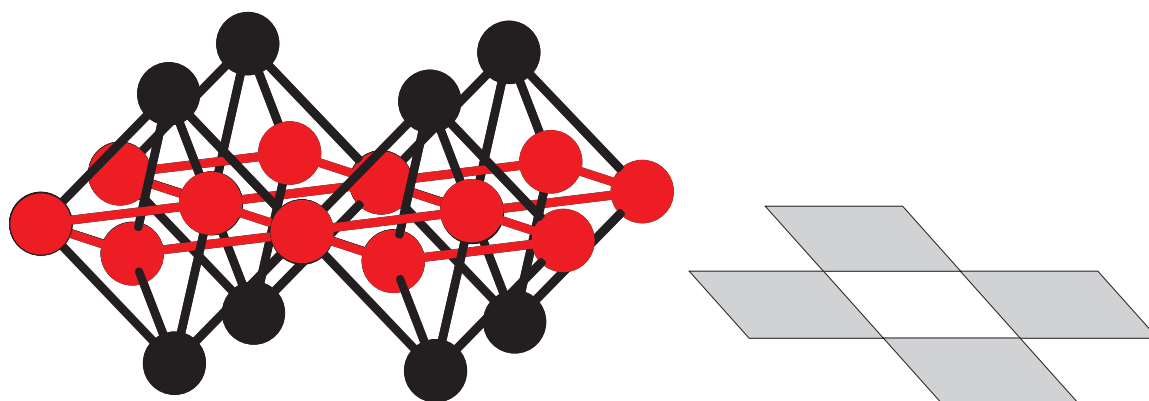


Abb. 5.8. $\text{AlF}_3 = \text{AlF}_2\text{F}_{4/4}$: wegen der hohen Zentralladung des Al^{3+} -Ions erfolgt die Kettenbildung über die Oktaeder-Ecken, was in der Prinzipskizze rechts zum Ausdruck kommt.

men vermindert wird. Da die $4d$ - und $5d$ -Bahnfunktionen sehr viel weiter ausladen als die der $3d$ -Übergangsmetalle, sind dort höhere Oxidationszahlen möglich.

- Sterischer Grund: Zu viele Nichtmetallatome erschweren die Anreicherung von Metallatomen.
- Zu viele Elektronen in der Valenzschale stehen der Bildung von Me-Me-Bindungen entgegen, da viele antibindende Zustände besetzt werden (müssen). Daher findet man bei den niederen Halogeniden und Chalkogeniden Me-Me-Bindungen nur bei den frühen Übergangsmetallen (Ta, Nb, Cr, Mo ...).
- Nur wenn π -Säuren als Liganden vorliegen, die Elektronen aus antibindenden Bahnfunktionen abziehen können, sind auch Metall-Cluster der späten Übergangsmetalle möglich.
- Ebenso wie bei Metallen ist es auch bei Clustern nicht möglich, die einfache PAULINGSche Valenzstrichschreibweise zur Bindungsbeschreibung zu benutzen.

5.3.2 Verknüpfungen der Cluster

Oktaeder können über Ecken sich verknüpfen und unendliche Ketten (eindimensional) oder Flächen (zweidimensional) bilden: $\text{AlF}_2\text{Cl}_{4/4}$, $\text{SnF}_2\text{F}_{4/2}$, $\text{Tl}_2\text{AlF}_4\text{F}_{2/2}$ (Abbn. 5.8 u. 5.9).

Es können aber auch Me-Atome Brückenköpfe sein (Mo_5Sb_4): $\left[\left(\text{Mo}_4\text{Mo}_{2/2} \right) \text{Sb}_{8/2} \right]_{\infty}$. Schließlich ist auch eine Verknüpfung über Kanten möglich wie Gd_2Cl_3 . Mit der Oxidationszahl 1,5 weicht das Gadolinium ganz eklatant von der üblichen Oxidationszahl +3 ab ($4f^4 5d^1 6s^2$): $\text{Gd}_2\text{Gd}_{4/2}\text{Cl}_4\text{Cl}_{4/2}$ (Abb. 5.11).

Die Cluster befinden sich nicht isoliert im Gitter, sondern werden über Halogeno-Brücken miteinander verknüpft. Die Cluster selbst sind gegen über chemischen At-

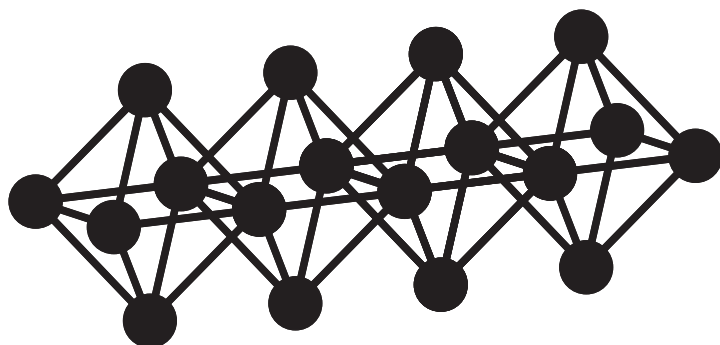


Abb. 5.9. In der Struktur des Zinn(IV)-chlorids sind O_h über Kanten miteinander verknüpft. Mit den zwei terminalen Cl-Atomen ergibt sich die Formel $[\text{Sn}_2\text{Cl}_{4/2}] = \text{SnCl}_4$.

tacken oft erstaunlich stabil. So lassen sich die 6 äußeren zum $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ -Ion gehörenden Cl^- -Ionen $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ leicht austauschen, während die zum O_h -Cluster gehörenden Liganden nur schwer austauschbar sind (s. a. Abbn. 5.5 – 5.7).

5.3.3 Kolumnarstrukturen: Magnussches Salz

d^8 -Ionen wie Pt^{2+} bevorzugen eine planar-quadratische Anordnung; dadurch wird eine Stapelung der einzelnen Komplexe möglich, so daß sich Me-Me-Bindungen ausbilden können. Am bekanntesten ist das grüne MAGNUSsche Salz, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, das in Richtung der Me-Me-Bindung eine stark erhöhte elektrische Leitfähigkeit um einen Faktor 100 mit positivem Temperaturkoeffizienten zeigt (Abb. 5.10).

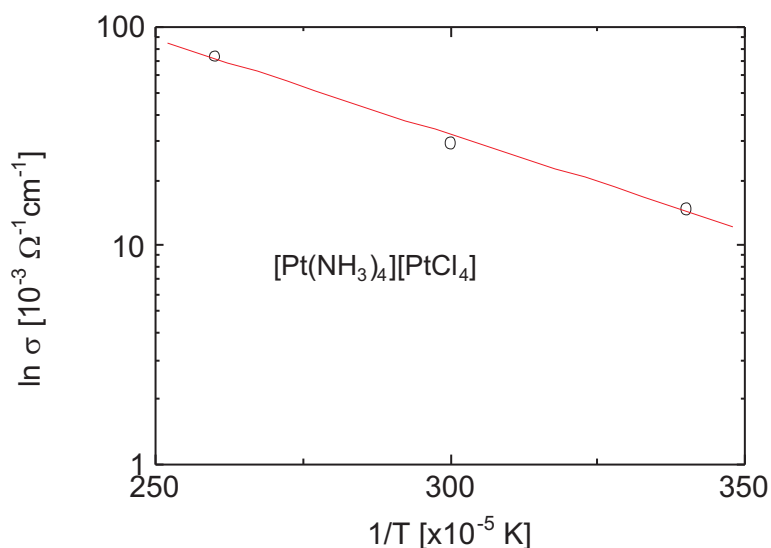


Abb. 5.10. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (hier dargestellt als $\ln \sigma$) von der reziproken absoluten Temperatur ($1/300 \times 10^{-5} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$).

Aus der Steigung berechnet man die **Gapenergie** zu 0,6 eV nach

$$E_{\text{Gap}} = 2E_A \wedge \ln \rho = \ln \rho_0 + \frac{E_A}{k_B T}. \quad (5.4)$$

(Vergleich mit Ge: 0,7 eV; Si: 1,15 eV; GaAs: 1,45 eV). Dadurch, daß die Nachbarkomplexe entgegengesetzt geladen sind, wird die Kettenbildung elektrostatisch begünstigt, und es resultiert ein Abstand von 3,25 Å. Dieser Abstand ist mit dem Pt-Pt-Abstand von 3,07 Å im Metall durchaus vergleichbar, wo mit Sicherheit Me-Me-Bindungen vorliegen.

Eine Kolumnarstruktur, in der Oktaeder über Kanten verknüpft sind, liegt in der bereits erwähnten Verbindung Gd_2Cl_3 vor (Abb. 5.11).

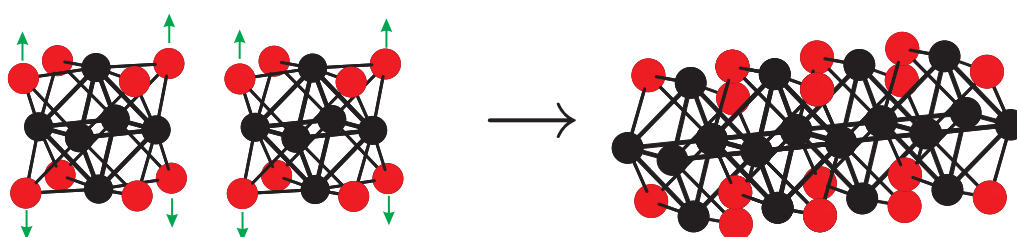


Abb. 5.11. Zwei $\text{Gd}_6\text{Cl}_8-O_h$ nähern sich und stoßen die jeweils vicinalen Cl-Atome in die z -Richtung aus, so daß über Kanten vernetzte O_h -Ketten entstehen mit der Stöchiometrie Gd_2Cl_3 . Dabei sind die hinausgestoßenen Cl-Atome nicht gezeigt.

5.3.3.1 Konfigurationswechselwirkung (CI). Die beiden $5d_{z^2}$ -Orbitale (A_{1g}) spalten auf in ein antibindendes und ein bindendes MO mit der Symmetrie A_{2u} und A_{1g} ; dasselbe geschieht mit den $6p_z$ -Elektronen der Symmetrie A_{2u} . 4 Elektronen sind unterzubringen, die beiden unteren werden besetzt: ein bindendes und ein antibindendes. Dies ergibt noch keinen bindenden Effekt. Da die MOs aber zum gleichen Symmetrietyp gehören, ist das Resonanzintegral

$$\int \Psi_1 \mathbf{H} \Psi_2 d^3x = \langle 1 | \mathbf{H} | 2 \rangle \quad (5.5)$$

verschieden von Null. In diesem Fall ist die Säkulardeterminante

$$\begin{vmatrix} E^0 - E & H_{12} \\ H_{21} & E^0 - E \end{vmatrix} = 0, \quad (5.6)$$

und wir erhalten als Eigenwert

$$E^0 \pm H_{12} : \quad (5.7)$$

sog. **Konfigurationswechselwirkung, CI** (Abb. 5.11)¹ Durch *CI* werden also die untere a_{1g} - und a_{2u} -Funktion nach niedrigerer Energie, die oberen nach höherer Energie verschoben. **Dadurch sinkt die Gesamtenergie des Systems.**

¹Dies ist formal völlig analog zur Berechnung der Energie von zwei Orbitalen gleicher Symmetrie!

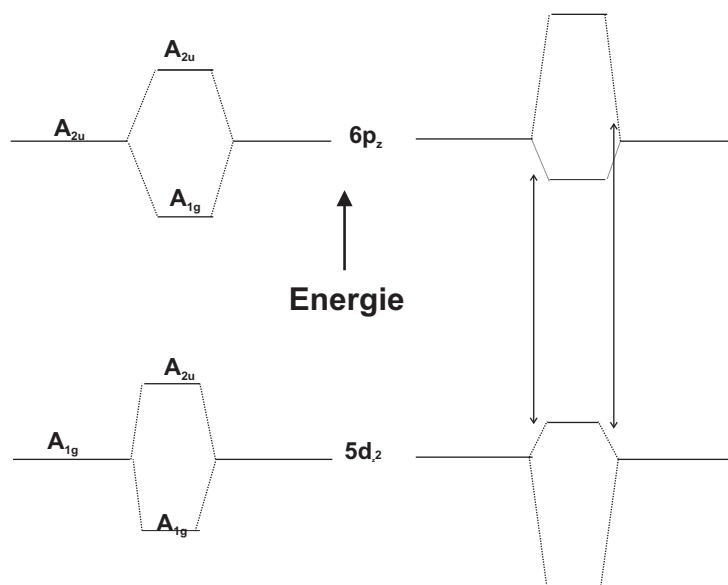


Abb. 5.12. MO-Schema für ein Aggregat aus zwei planaren Komplexen, links ohne, rechts mit Konfigurationswechselwirkung (CI).

5.3.3.2 Bänder Bei einer Kette von Atomen entstehen **Bänder**. Die starke langwellige Absorption entspricht einem Übergang vom $5d_{z^2}$ -Band zum $6p_z$ -Band. Das $5d_{z^2}$ -Band ist bei Pt^{II} -Ketten voll besetzt. Die oberen Orbitale dieses Bandes wirken trotz CI für die Kette antibindend, da sie sich oberhalb des d_{z^2} -Niveaus des freien Komplexes befinden (Abb. 5.12).

Man erwartet daher eine Verstärkung der Bindung in der Kette, wenn man aus diesem Teil des Bandes Elektronen entfernt. Dies ist etwa bei aus $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4$ -Komplexen gebildeten Säulen möglich, wenn man die Säulenkomponenten partiell mit Br_2 oxidiert, so daß der Komplex $[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3}]^{2-}$ mit der Oxidationszahl von 2,30 resultiert (Abbn. 5.13 – 5.15). Die kupfern glänzenden Kristalle des K-Salzes absorbieren Licht fast vollständig; bei senkrecht zu dieser Richtung polarisiertem Licht ist die Absorption gering.

Der Pt-Pt-Abstand verringert sich von 3,35 auf 2,89 Å, und das Leitungsband ist jetzt nur noch zu 5/6 gefüllt (Abb. 5.14). Der Sprung in der Leitfähigkeit geht über neun Größenordnungen (von 10^{-7} auf $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), also zu metallischen Leitfähigkeiten, die Übergangstemperatur liegt bei 100 K, unterhalb derer die Leitfähigkeiten sehr klein sind.

5.3.4 Zweidimensionale „Verdünnte“ Metalle

Metallisch leitendes Silbersubfluorid Ag_2F entsteht bei der kathodischen Reduktion einer wäßrigen AgF -Lösung als messingfarbiger Niederschlag (*anti*- CdF_2 -Gitter, hcp von I^- -Ionen, O_h -Lücken sind so ausgefüllt, daß jeweils I^- -freie Doppelschichten übrigbleiben, Abb. 5.16).

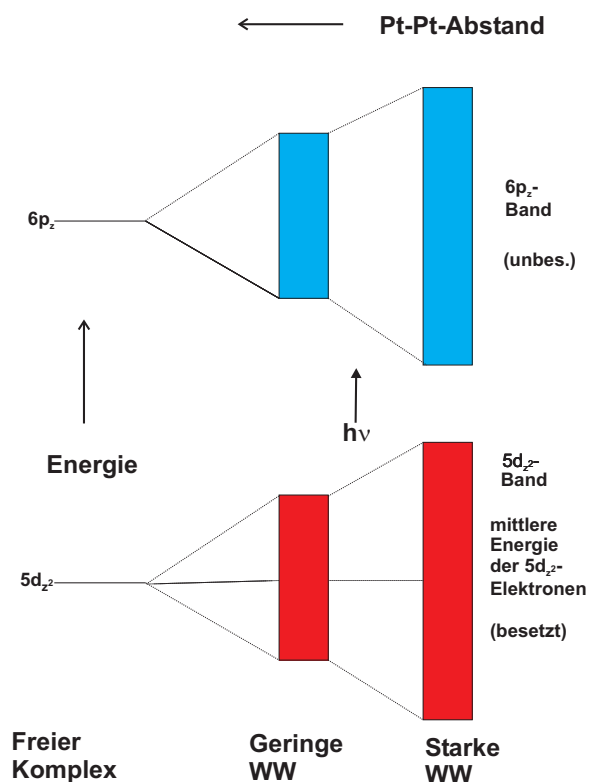


Abb. 5.13. Bandaufspaltung, Lichtabsorption und Abstand in der Kette von Pt-Atomen im MAGNUSSchen Salz.

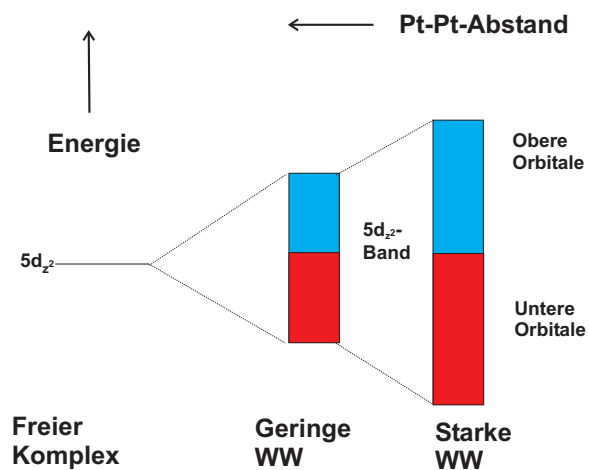


Abb. 5.14. Bandaufspaltung und -besetzung bei partiell oxidierten Metallketten. Die oberen Orbitale, die eine Energie haben, die höher als die des freien $5d_{z^2}$ -Zustandes ist, wirken antibindend. Sind sie nicht mehr besetzt, führt das zu einer Verstärkung der Bindung.

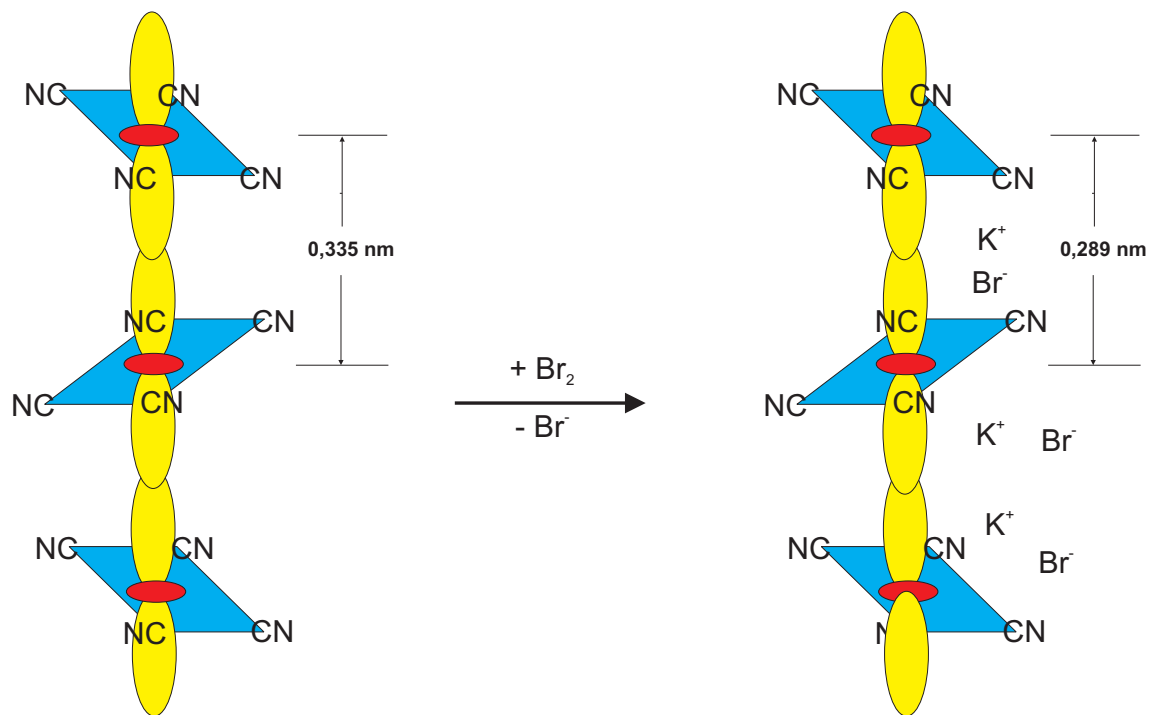


Abb. 5.15. Oxidation der Pt^{2+} -Ionen zu $\text{Pt}^{2,3+}$ durch elementares Brom führt zur Verkürzung der Pt-Pt-Bindung und einem erheblichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in z -Richtung: von 10^{-7} auf $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

5.3.5 Dreidimensionale „Verdünnte“ Metalle

Sehr metallhaltige Vertreter sind Alkalimetallsuboxide mit den Prototypen Rb_9O_2 (*anti*- W_2Cl_9) und Cs_{11}O_3 (*anti*- $\text{Nb}_3\text{Cl}_{11}$), in denen die wenigen O^{2-} -Ionen als Störung des Metallgitters angesehen werden können, in denen Me-O_h -Systeme die grundlegende Baueinheit bilden, über eine Fläche verknüpft im Rb_9O_2 , über zwei im Cs_{11}O_3 . Rb_9O_2 existiert als kupferrotes, metallisch leitendes Oxid, so daß man es eigentlich als

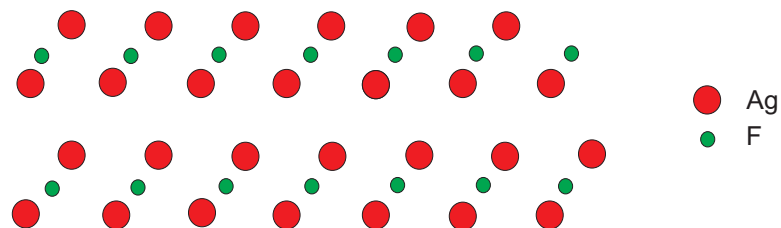


Abb. 5.16. Eine ausgeprägte Schichtstruktur weist die messingfarbene Verbindung Ag_2F auf, die bei der Reduktion einer wässrigen AgF -Lösung entsteht.



formulieren müßte. Auch Cs_4O ist eine stöchiometrische Verbindung aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung aus Cs_{11}O_3 -Einheiten, in denen Cs-Atome die O_h -Lücken (1 pro O_h) ausfüllen, so daß sich die Stöchiometrie $[\text{Cs}_{11}\text{O}_3]\text{Cs} = \text{Cs}_4\text{O}$ ergibt. Der metallische Bereich zwischen den Tripel- O_h s beträgt 1 Atom/Cluster.

In den verdünnten Metallen werden charakteristische Ionengruppen metallisch miteinander verbunden, wodurch ein System entsteht, das metallische Leitfähigkeit in allen 3 Raumrichtungen zeigt.

5.4 Anorganische Systeme mit Mehrfachbindung

5.4.1 Experimentelle Sachverhalte

Mischt man MoCl_3 mit Alkalimetallchloriden in einem bestimmten Verhältnis und tempert das Gemisch, kann man eine Verbindung der Stöchiometrie $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ erhalten. Im Vergleich zu den Verbindungen des Typs Cs_3MoCl_6 mit einem von 6 Cl-Atomen oktaedrisch umgebenen Mo-Atom zeigt das **Ligandenfeldspektrum** deutlich anderes Verhalten: es tritt nämlich eine neue Bande auf, die eine WW der beiden d^3 - Mo^{III} -Atome sehr wahrscheinlich erscheinen läßt.

Eine besonders sichere Methode zur Erhärtung eines derartigen Verdachts ist dann die **Messung des magnetischen Moments**, die besonders bei leichten Übergangsmetallen wegen der einigermaßen sauberen RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung der Bahndreh- und Spinnmomente recht zuverlässig ist.

Me-Me-Einfachbindungen in Zweikern-Komplexen zeigen Schwingungsfrequenzen von $150 - 250 \text{ cm}^{-1}$, was Valenzkraftkonstanten von 0,5 bis $1,5 \text{ mdyn}/\text{Å}$ entspricht:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m_{red}}}; \quad (5.9)$$

mit D der Valenzkraftkonstanten und m_{red} der reduzierten Masse des schwingenden Systems; einer Doppelbindung kommt eine Kraftkonstante von etwa $2,7 \text{ mdyn}/\text{Å}$ zu, während Dreifach- und Vierfachbindungen bei Mo- und Re-Verbindungen Kraftkonstanten zwischen $3,5$ und $4,5 \text{ mdyn}/\text{Å}$ aufweisen.

5.4.2 Auswertung und Diskussion

Eine derartige Berechnung der Eigenresonanzfrequenz und der reduzierten Masse ist mit geringem Aufwand nur bei Zweikern-Komplexen möglich, da bei Mehrkern-Komplexen wegen starker Kopplung von Schwingungen gleichen Symmetrietyps von Me-Me-Bindungen und Me-Liganden-Bindungen eine derartige Analyse sehr aufwendig ist. Auf diese Weise wurde die Dissoziationsenergie einer Re-Re-Vierfachbindung im $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ berechnet.

Die Formulierung als Vierfachbindung erscheint abenteuerlich, jedoch besteht die Notwendigkeit, verschiedene Besonderheiten dieses Systems zu beschreiben (Abbn. 5.17 u. 5.18):

- die außergewöhnlich kurze Re-Re-Bindung: 2,24 Å im Komplex verglichen zu 2,75 Å im Metall und 2,40 – 2,50 Å in den Re₂Cl₉-Spezies und
- die *eclipsed* Konformation.

Das erste Indiz weist auf eine sehr starke Bindung, also eine Mehrfachbindung, hin, während das zweite eine Überwindung der sterischen WW der *eclipsed* Konformation durch Orbitalfaktoren bedeutet. Zählen wir die Elektronen ab: Der Komplex ist zweifach negativ geladen.

2 × 5*d*-Elektronen (Re)

2 × 6*s*-Elektronen (Re)

8 × 3*p*-Elektronen (Cl)

2 Elektronen wg. zweifach negativer Ladung des Komplexes

24 Elektronen

–16 Elektronen (8 Re-Cl-Zweielektronen-Zweizentren-Bindung)

8e[–]:

jedes Re-Atom erhält noch 4 Elektronen für 4 Orbitale mit *d*-Charakter. Eines dieser MOs hat σ -Charakter, zwei bilden ein entartetes Paar mit π -Charakter, und das vierte besitzt bzgl. der gemeinsamen vierzähligen Achse der MCl₄-Gruppen δ -Charakter. Bei 8 Elektronen können die 4 bindenden MOs besetzt werden, und die **Vierfachbindung** ist vollendet. Die δ -Komponente behindert die Rotation so stark, daß die *eclipsed* Konformation bevorzugt wird. Die δ -Überlappung ist für diese Konfiguration maximal und geht eindeutig zu Lasten der *staggered* Konformation.

Aus einem einfachen Energieniveauschema, das nach *Extended Hückel* berechnet wurde, geht eine Bindungsenergie von 300 – 400 kcal/Mol oder etwa 20 eV hervor. **Sie wäre damit die stärkste bekannte Bindung** (Abb. 5.19).²

Trotzdem ist jenseits der ersten kurzen Periode lediglich die P-O-Bindungsenergie von 125 kcal/Mol ($\approx 6,5$ eV) von vergleichbarer Größe wie die Vierfachbindungen in Rhenium und Molybdän.

²Dieser Wert mußte einige Jahre später revidiert werden, da aus BIRGE-SPONER-Analysen der Ramanbande der totalsymmetrischen Re-Re-Valenzschwingung, die bis zum 3. Oberton gemessen wurde, sich ergab, daß die Dissoziationsenergie nur ca. 115 – 130 kcal/Mol beträgt, wobei bereits eine Korrektur an der Formel

$$\frac{\overline{\omega_e}}{4x_e} - \frac{\overline{\omega_e}}{2} = D_e \quad (5.10)$$

angebracht ist, da nach dieser Formel berechnete Werte der Dissoziationsenergie i. a. zu hoch ausfallen.

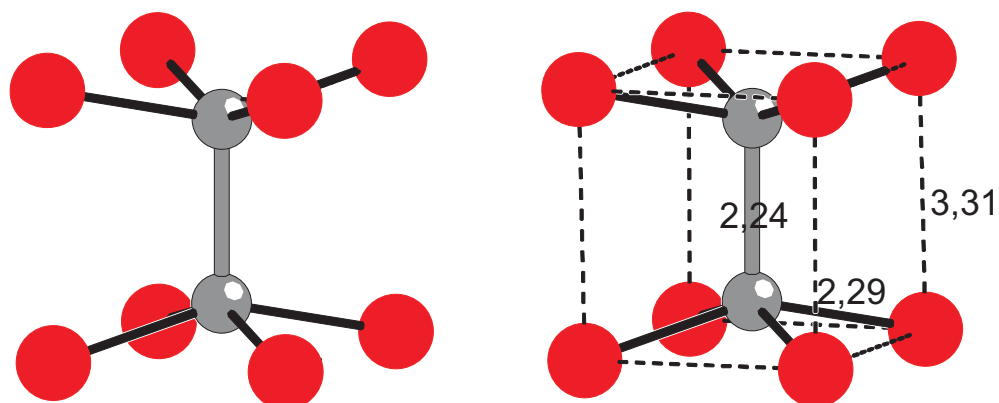


Abb. 5.17. Im $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Komplex liegt eine Vierfachbindung zwischen den beiden Rhenium-Atomen vor. Längenangabe in Å [9].

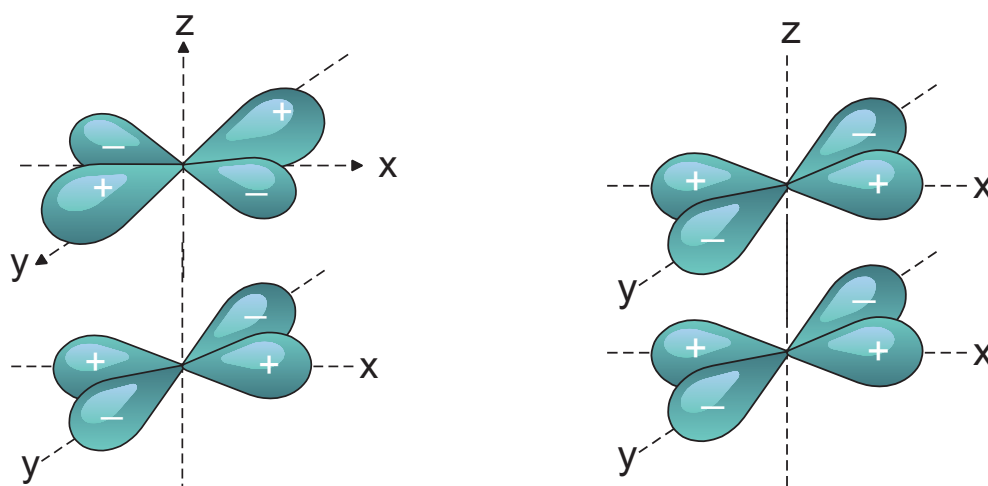


Abb. 5.18. Zwei mögliche Konfigurationen des Re_2Cl_8 -Komplexes. Lks. die „staggered“, re. die „eclipsed“ Konformation.

5.4.3 Strukturanalyse

Bedeutende Beiträge zum Nachweis einer Me-Me-Bindung liefert die RÖNTGEN-Strukturanalyse. Vergleicht man die zweikernigen Komplexe $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ und $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ miteinander, wird aus Ligandenfeldspektren und magnetischen Messungen auf eine Dreifachbindung geschlossen, die sich in einem Zusammenrücken der beiden W-Atome aus den O_h -Zentren manifestiert, während im Cr-Cluster, in dem keine WW der beiden Zentren vorliegt, eine elektrostatische Abstoßung der Cr-Ionen zu einem Auseinanderrücken aus den O_h -Zentren führt. In jenem Fall beobachtet man eine Stauchung

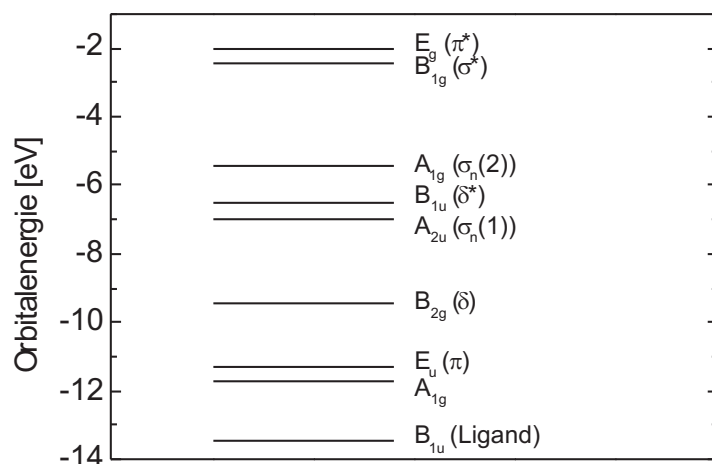


Abb. 5.19. Ein Energieneveauschema nach *Extended Hückel* für die Vierfach-Bindung: 1 σ -, 2 π - und eine δ -Bindung.

der dreizähligen Achse, in diesem Fall eine Streckung. Diese ist beim Rb_9O_2 noch wesentlich ausgeprägter als beim Cr-Cluster. Ist die effektive Ladung des Sauerstoffions noch größer als 2? Schließlich werden keine weiteren Anionen zur Ladungskompensation benötigt!

5.5 Schlußbetrachtung

Sehen wir uns die Eigenschaften der Cluster in der Gesamtschau an, können wir feststellen, daß sie zwischen Metallen und Molekülen stehen:

- Ein Molekül leitet den elektrischen Strom nicht, da ihm hoch delokalisierte, unbesetzte Elektronenniveaus fehlen. Sie sind jedoch im Cluster vorhanden. Es verwundert daher nicht, daß sie ohne großen Energieaufwand Elektronen aufnehmen und abgeben können, ohne daß sich das Gerüst ändert. In bestimmter Anordnung zueinander kann eine hohe anisotrope Leitfähigkeit erreicht werden.
- Moleküle können nicht wie Metalle das Licht vollständig absorbieren, da sie nur über wenige MOs verfügen. Bei Clustern ist dies anders, da sehr viele AOs zu einer dichten Folge von MOs führen, so daß die Absorption sehr vieler dicht benachbarter Wellenlängen aus dem sichtbaren Lichtbereich möglich ist.
- Die Delokalisation der Bindungen in einem Cluster führt zu einer hohen Beweglichkeit der Liganden. So enthält etwa das $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ im Kristall und bei tiefer Temperatur in Lösung 4 verschiedene CO-Gruppen: Brücken-CO-Gruppen sowie terminale CO-Gruppen in 3 verschiedenen Anordnungen. Doch bereits bei Raumtemperatur tauschen alle CO-Gruppen aus; das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt nur noch ein Signal.

Dies und viele analoge Beispiele zeigen, daß die Bindung in Übergangsmetallen nicht so scharf definiert ist. Wie bei Hauptgruppenelementen liegt die Hauptbedeutung darin, daß die **Oberfläche eines Clusters der Oberfläche eines Metalls vergleichbar ist**. Metalle aktivieren CO, H₂ und Olefine im Verlauf katalytischer Prozesse. Dabei sind die kleinen Moleküle auf der Metalloberfläche wirksam. Damit besteht eine weitere Analogie zwischen dem Cluster und dem Metall.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, III, 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1968, S. 18
- [2] Eyring, Walter, Kimball: *Quantum Chemistry*, appendix V, Wiley, New York, 1944
- [3] W.B. Nottingham, Phys. Rev. **55**, 203 (1939), zitiert von S.C. Brown: *Introduction to Electron Discharges in Gases*, J. Wiley & Sons, 1966, S. 85
- [4] A.A. Sokolow, J.M. Loskutow, I.M. Ternow: *Quantenmechanik*, Akademie-Verlag, Berlin, 1964, S. 456 f.
- [5] N.H. March: *Effective Ion-Ion Interaction in Liquid Metals*, Chapter 15 in *Physics of Simple Liquids*, ed. by J.E. Enderby, North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1968
- [6] J.N. Murrell, S.F.A. Kettle, J.M. Tedder: *Valence Theory*, 2nd edition, J. Wiley & Sons, Ltd., London/New York, 1970, p. 163
- [7] C.A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1479 (1937)
- [8] E. Heilbronner, H. Bock: *ibid*, S. 246
- [9] anorganik.chemie.uni-bonn.de/akbkhome

Außerdem wurde auf folgende Bücher — aber auch meine eigenen Aufzeichnungen — zurückgegriffen:

- P.W. Atkins: *Physical Chemistry*, 1st edition, University Press, Oxford, U.K., 1978
- D.I. Blochinzew: *Grundlagen der Quantenmechanik*, 6. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main und Zürich, 1972
- E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, I – III, 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1968
- F. A. Cotton: *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd edition, J. Wiley-Interscience, New York/London, 1971
- R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands: *The Feynman Lectures on Physics*, III, 6th edition, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1972
- L.D. Landau, E.M. Lifschitz: *Lehrbuch der Theoretischen Physik III: Quantenmechanik*, 5. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin, 1974