

Was ist Chemische Bindung?^[1]

Von Werner Kutzelnigg^[*]

Das Zusammenspiel von kinetischer und potentieller Energie über die Unschärfebeziehung wird zunächst anhand einer Variationsfunktion für den Grundzustand des H-Atoms erläutert. Zur Erklärung des physikalischen Mechanismus für das Zustandekommen der chemischen Bindung dient das H_2^+ -Ion. Die Ausbildung der chemischen Bindung kann man in drei Teilschritte zerlegen: 1. die quasiklassische (elektrostatische) Wechselwirkung der unveränderten Elektronenladungen der getrennten Atome; 2. die Interferenz der Atomorbitale, die (im Falle positiver Interferenz) zu einer Ladungsverschiebung in die Bindungsregion und einer Erniedrigung der kinetischen Energie führt; 3. eine Deformation der Molekülorbitale zur Wiederherstellung der richtigen Bilanz von kinetischer und potentieller Energie. In einfachen Modellen kann man sich oft auf den zweiten Beitrag beschränken. Die Zweielektronenbindung ist von der Eielektronenbindung nicht grundsätzlich verschieden. In größeren Molekülen können interatomare Beiträge großer und kleiner Reichweite zur chemischen Bindung unterschieden werden. Wenn die erstgenannten klein sind, nämlich bei Molekülen mit unpolaren Bindungen, kann eine Eielektronen-MO-Theorie gerechtfertigt werden. Zum Abschluß wird die Möglichkeit der Beschreibung von Molekülen durch lokalisierte Bindungen diskutiert.

1. Einleitung

Die erste Arbeit zur Theorie der chemischen Bindung auf quantenmechanischer Grundlage erschien 1927^[2], d. h. schon vor 46 Jahren. Daß die Quantenchemie, wenn auch in den ersten Jahrzehnten nur zögernd, einen nachhaltigen Einfluß auf die gesamte Chemie genommen hat, kann heute niemand mehr leugnen.

Dennoch besteht eine außerordentliche Diskrepanz zwischen der mehr beschreibenden Theoretischen Chemie, wie sie in Chemie-Lehrbüchern benutzt wird, und der rech-

nerischen Quantenchemie der aktuellen Forschung. Viele Begriffe, die aus der Frühzeit der Quantenchemie stammen und in die beschreibende Theorie Eingang gefunden haben, sind in der heutigen quantenchemischen Forschung bedeutungslos oder unbrauchbar geworden. Vielfach hat es sogar den Anschein, als gehöre hierzu auch der Begriff der Chemischen Bindung schlechthin. Bei der Berechnung der Eigenschaften eines Moleküls aus Näherungslösungen der Schrödinger-Gleichungen gehen Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse nicht notwendig ein. Das ändert sich erst, wenn man versucht, die Rechenergebnisse physikalisch zu verstehen oder sogar ohne Rechnung signifikante Aussagen über das Molekül zu machen.

Während in der Frühphase der Quantenchemie Rechnung und Interpretation Hand in Hand gingen und in die Theorie oft mehr Material aus der chemischen Erfahrung als Information aus der Schrödinger-Gleichung einfloß, haben die

[*] Prof. Dr. W. Kutzelnigg
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie,
Abteilung Theoretische Chemie, der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12
Neue Anschrift:
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität
463 Bochum

Ergebnisse der letzten 20 bis 30 Jahre quantenchemischer Forschung auf die interpretativ beschreibende Theoretische Chemie nur sehr wenig eingewirkt. Viele überholte Vorstellungen halten sich deshalb hartnäckig in den Lehrbüchern. Ansätze zu einer deduktiven Theorie der chemischen Bindung, deren Aussagen weder abhängig von der Art der gewählten Näherung noch vom augenblicklichen Stand der chemischen Erfahrung sind, gibt es aber durchaus^[3,4], nur sind sie wahrscheinlich für den Nichteinge-weiteten zu schwer zugänglich. Der vorliegende Beitrag versucht, Teilaspekte einer modernen Theorie der chemischen Bindung zu erläutern.

Es soll hier insbesondere versucht werden, den physikalischen Mechanismus des Zustandekommens der chemischen Bindung deutlich zu machen. Wenn in diesem Zusammenhang mehr von H_2^+ als von dem Chemiker geläufigeren Molekülen die Rede sein wird, so deshalb, weil man an diesem Molekül-Ion tatsächlich den entscheidenden Mechanismus verstehen kann.

Der Leser möge zugute halten, daß eine Frage stellen nicht bedeutet, daß man auch ihre Antwort weiß. Die Frage nach der Natur der chemischen Bindung ist keineswegs vollständig geklärt.

2. Kinetische und potentielle Energie beim H-Atom

Atome und Moleküle sind Systeme von Massen (nämlich Kernen und Elektronen), zwischen denen Coulomb-Anziehung oder -Abstoßung besteht und die sich nach den Gesetzen der Quantenmechanik bewegen. Wie bei makroskopischen Systemen, etwa einem Planetensystem, erweisen sich die Begriffe *kinetische Energie* T , *potentielle Energie* V und *Gesamtenergie* $E = T + V$ als nützlich zur Beschreibung des Systems.

Betrachten wir die Bewegung eines Elektrons (der Ladung $-e$ und der Masse m) um ein ruhend gedachtes Proton! Der Abstand des Elektrons vom Kern sei mit r bezeichnet. Der Betrag der Geschwindigkeit sei v , der des Impulses $p = mv$. Dann sind kinetische Energie T und potentielle Energie V (Coulomb-Gesetz) gegeben durch

$$T = \frac{m}{2} v^2 = \frac{1}{2m} p^2; \quad V = -\frac{e^2}{r} \quad (2.1)$$

In einem cartesischen Koordinatensystem mit dem Proton im Koordinatenursprung ist natürlich (*Pythagoras*)

$$r = +\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (2.2)$$

wobei x , y und z die Koordinaten des Elektrons sind. Die soeben verwendeten Begriffe behalten ihren Sinn im Rahmen der Quantenmechanik, mit der Einschränkung – auf die wir noch Bezug nehmen werden – daß unter anderem weder der Ort, noch der Impuls genau bekannt sind, sondern daß die sogenannte Heisenbergsche Unschärferelation gilt. Sei Δx z. B. die Unschärfe der x -Koordinate

und Δp_x die Unschärfe der Komponente p_x des Impulses in x -Richtung, so kann das Produkt dieser Unschärfen nicht beliebig klein gemacht werden, sondern es gilt

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx \hbar \quad (2.3)$$

($\hbar = 2\pi h$ ist das Plancksche Wirkungsquantum).

Die Unschärfe in Bezug auf den Aufenthaltsort des Elektrons wirkt sich so aus, daß wir nicht den Ort des Elektrons, sondern nur eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(x, y, z)$ für den Aufenthalt des Elektrons angeben können. Man bezeichnet $\rho(x, y, z)$ auch als Elektronendichte, und

$$\rho(x, y, z) dx dy dz = \rho(x, y, z) d\tau \quad (2.4)$$

ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem Volumenelement $d\tau$ an der Stelle x, y, z anzutreffen. Da insgesamt ein Elektron vorhanden sein soll, muß die Gesamtwahrscheinlichkeit gleich 1 sein, d. h.

$$\int \rho(x, y, z) d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, y, z) dx dy dz = 1 \quad (2.5)$$

Bei einem Eielektronensystem ist die Elektronendichte gleich dem Betragsquadrat der Wellenfunktion

$$\rho(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2 \quad (2.6)$$

Die Wellenfunktion des Grundzustandes des H-Atoms ist gegeben durch

$$\psi = N \cdot e^{-r} \quad (2.7)$$

wobei r in atomaren Längen-Einheiten

$$a_0 \left(1 a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0.523 \text{ \AA} \right)$$

zu messen ist und wobei N ein sogenannter Normierungsfaktor^[5] ist, der dafür sorgt, daß (2.5) erfüllt ist.

Wir wollen jetzt davon ausgehen, wir wüßten nicht, daß die Wellenfunktion des H-Atom-Grundzustands gleich $N \cdot e^{-r}$ ist, wir nehmen nur an, daß sie eine Exponentialfunktion ist, und wir fügen deshalb im Exponenten einen noch unbestimmten Faktor η hinzu, setzen also

$$\psi = N \cdot e^{-\eta r} \quad (2.8)$$

(Die Normierungskonstante N hängt dann auch von η ab^[5], die explizite Abhängigkeit soll uns im Augenblick aber nicht interessieren.) In Abbildung 1 ist $|\psi|^2$ für verschiedene η als Funktion von r dargestellt (da der Ordinatenmaßstab logarithmisch ist, ist $|\psi|^2$ jeweils eine Gerade). Wir interpretieren $|\psi(r)|^2$ als $|\psi(x)|^2$ für $y=0$ und $z=0$, d. h. als die Elektronendichte entlang der x -Achse. Wir müßten uns dann das Spiegelbild von Abbildung 1, gespie-

gelt an der Ordinatenachse hinzudenken, denn $|\psi(|x|)|^2$ hat den gleichen Wert für $+x$ wie für $-x$.

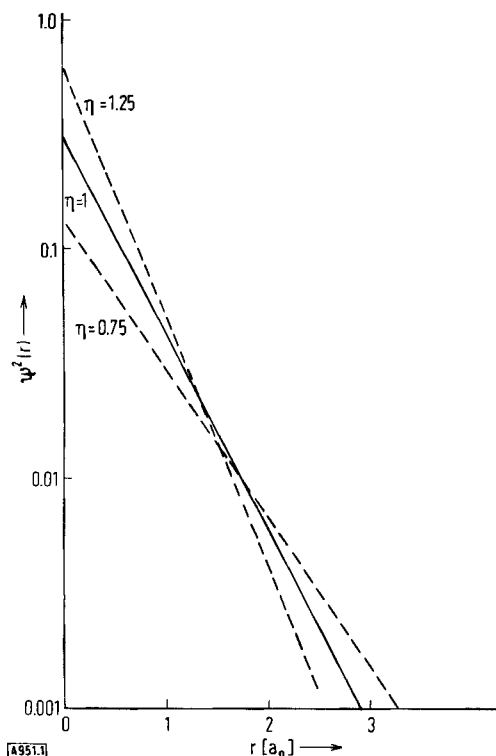


Abb. 1. Elektronendichte $\psi^2(r) = N^2 \cdot e^{-2\eta r}$ des H-Atoms s^1 für verschiedene Faktoren η .

Da positive und negative Werte von x gleich wahrscheinlich sind, ist der Mittelwert $\langle x \rangle$ von x gleich Null^[6] (das Symbol $\langle f \rangle$ soll den Mittelwert einer Größe f über die durch p gegebene Verteilung bedeuten).

Dafür, wie weit in Kernnähe sich das Elektron im Mittel aufhält, ist die Unschärfe^[7] seiner Verteilung entscheidend. Je größer η ist, umso steiler ist $|\psi^2|$ (Abb. 1), umso kleiner ist folglich seine Orts-Unschärfe, umso wahrscheinlicher ist es, daß sich das Elektron in der Nähe des Kerns aufhält. Eine explizite Rechnung ergibt für die Unschärfe der x -Koordinate (für $y=z=0$; Analoges gilt für die Unschärfe der y - und z -Koordinate)

$$\Delta x = \frac{1}{\eta} \cdot a_0 \quad (2.9)$$

Die Orts-Unschärfe ist also umgekehrt proportional zu η ^[7].

Welchen Einfluß hat nun η auf die potentielle Energie V ? Je größer η ist, umso wahrscheinlicher befindet sich das Elektron im Mittel in Kernnähe. Nun ist $V = -\frac{e^2}{r}$, d. h. je größer η und je kleiner folglich der mittlere Abstand $\langle r \rangle$ des Elektrons vom Kern ist, umso größer ist $\langle V \rangle$, d. h. um so tiefer (negativer) ist $\langle V \rangle$, der Mittelwert der potentiellen Energie.

Eine genaue Rechnung ergibt

$$\langle V \rangle = -\eta \text{ a.u.} \quad (2.10)$$

wenn man als Einheit der Energie sogenannte atomare Energieeinheiten ($1 \text{ a.u.} = 1 \text{ Hartree} = \frac{m \cdot e^4}{\hbar^2} = 627.2 \text{ kcal/mol}$) verwendet.

Wie ändert sich die kinetische Energie T mit η ? Hierzu denken wir an die Unschärferelation! Je größer η , umso wahrscheinlicher ist das Elektron im Mittel in Kernnähe, d. h. umso besser ist es lokalisiert, umso kleiner ist seine Orts-Unschärfe. Folglich muß bei zunehmendem η die Impuls-Unschärfe zunehmen, größere Impulse werden wahrscheinlicher, d. h. die kinetische Energie nimmt zu. Abbildung 2 gibt die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Impulses für verschiedene Werte von η wieder, die unsere qualitative Überlegung präzisiert^[8].

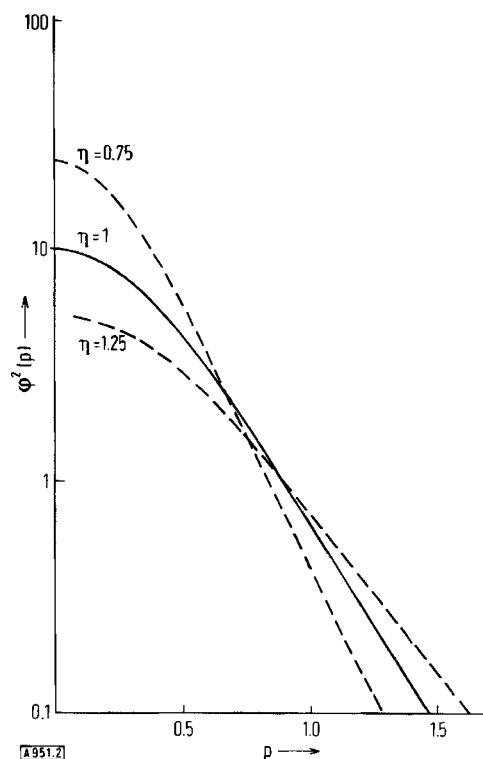


Abb. 2. Impulsverteilung $\phi^2(p)$ entsprechend $\psi(r) = N \cdot e^{-\eta r}$ für verschiedene Werte η .

Der Mittelwert $\langle p_x \rangle$ der x -Komponente des Impulses verschwindet aus dem gleichen Grunde wie $\langle x \rangle$ verschwindet. Für die Unschärfe Δp_x berechnet man

$$\Delta p_x = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \eta \cdot \frac{\hbar}{a_0} \quad (2.11)$$

was zusammen mit (2.9) in der Tat ergibt, daß das Produkt $\Delta x \Delta p_x$ von η unabhängig und von der Größenordnung \hbar ist (2.3). Der Mittelwert der kinetischen Energie ist proportional zum Quadrat der Impuls-Unschärfe

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \eta^2 \text{ a.u.} \quad (2.12)$$

Sowohl $\langle T \rangle$, $\langle V \rangle$ als auch $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ sind in Abbildung 3 als Funktion von η dargestellt. Wir sehen, daß

E für $\eta = 1$ ein Minimum hat und daß an der Stelle des Minimums genau gilt:

$$E = -1 + \frac{1}{2} = -\frac{1}{2} \text{ a.u.} \quad (2.13)$$

Im Grundzustand nimmt ein Atom oder Molekül die *tieftmögliche* Energie ein, als einen Kompromiß zwischen einer möglichst tiefen (dem Betrag nach großen, $\langle V \rangle$ ist negativ) potentiellen und einer möglichst niedrigen (dem Betrag nach kleinen, $\langle T \rangle$ ist positiv) kinetischen Energie. Vom Standpunkt der potentiellen Energie ist ein großes η (steile Funktion) günstiger, vom Standpunkt der kinetischen Energie ein kleines η , der beste Kompromiß ist hier $\eta = 1$.

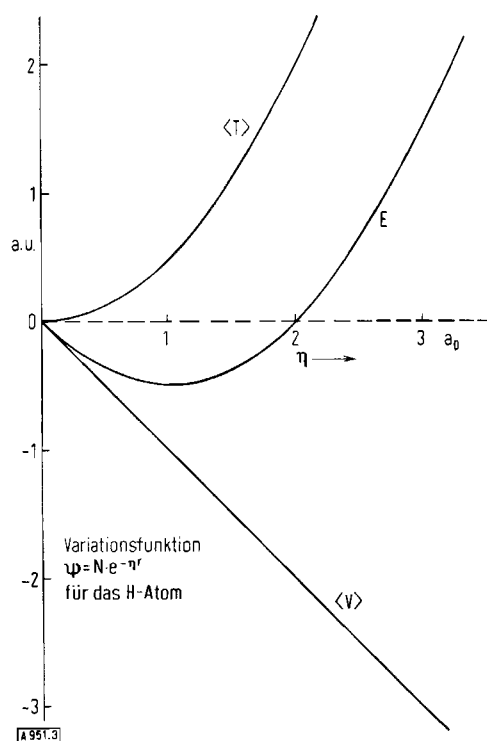


Abb. 3. Kinetische Energie $\langle T \rangle$, potentielle Energie $\langle V \rangle$ und Gesamtenergie E als Funktion von η .

Es läßt sich zeigen, was wir hier aber nicht nachvollziehen wollen, daß man auch durch andere Variationen der Wellenfunktion als durch eine Veränderung von η (etwa durch eine Änderung der funktionalen Form von ψ) den Energiewert von -0.5 a.u. für das H-Atom nicht unterschreiten kann, d.h. daß -0.5 a.u. das *absolute* Minimum der Energie eines H-Atoms ist. Nach dem Variationsprinzip ist eine Wellenfunktion, die die Energie zu einem absoluten Minimum macht, automatisch Lösung der Schrödinger-Gleichung für den Grundzustand des entsprechenden Systems.

Daß ein Atom oder Molekül einen Grundzustand besitzt, d.h. daß die Energie nicht beliebig negativ werden kann, ist eine unmittelbare Folge des Zusammenhangs zwischen $\langle T \rangle$ und $\langle V \rangle$ über die Unschärfebeziehung. Im Rahmen der klassischen Physik gibt es keine tiefstmögliche Energie, die Bahnkurve kann beliebig dicht am Kern liegen, quantenmechanisch sorgt die kinetische Energie dafür, daß dies nicht möglich ist^[9].

Wir sehen übrigens, daß für das optimale η gilt

$$\langle T \rangle = -E = \frac{1}{2} \text{ a.u.} \quad (2.14)$$

Diese Beziehung zwischen $\langle T \rangle$ und E ist allgemeingültig für Systeme mit Coulomb-Wechselwirkungen und heißt *Virialsatz*. Wir machen hiervon später noch einmal Gebrauch.

3. Das H_2^+ -Ion. Quasiklassische Wechselwirkung und Interferenz

Gehen wir nun vom einfachsten Atom, H, zum einfachsten Molekül, H_2^+ , über! Dieses besteht aus zwei Protonen und einem Elektron (Abb. 4). Wir möchten die chemische Bindung in diesem Molekül-Ion verstehen, deshalb wollen wir H_2^+ bewußt schrittweise, ausgehend von isoliertem H-Atom und Proton aufbauen.

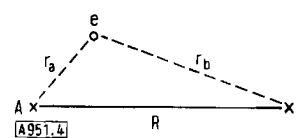


Abb. 4. Abstände im H_2^+ -Ion.

Bezeichnen wir zunächst die Wellenfunktion (Atomorbital) eines H-Atoms, zentriert um das erste Proton, als a und die entsprechende, zentriert um das zweite Proton, als b .

$$a = N \cdot e^{-r_a}$$

$$b = N \cdot e^{-r_b}$$

(3.1)

Die Elektronendichte eines Elektrons, das mit dem Kern A ein H-Atom bildet, wäre so a^2 , die eines Elektrons um den Kern B wäre b^2 . Gehen wir davon aus, daß die Wahrscheinlichkeit für das Elektron, zum Kern A oder zum Kern B zu gehören, gleich groß ist, so folgern wir, daß die Elektronendichte in H_2^+ gegeben sein sollte durch^[10]

$$\rho_{\text{OK}} = \frac{1}{2} [a^2 + b^2] \quad (3.2)$$

Der Index QK am ρ soll „quasiklassisch“ bedeuten; die Überlegung, die wir soeben anstellten, sei quasiklassisch genannt – wir wollen darunter verstehen, daß wir die Elektronendichte der an einer Bindung beteiligten Atome einfach addieren – ohne irgendeine Veränderung der Elektronendichte als Folge der Bindung zu berücksichtigen^[11].

Diese quasiklassische Beschreibung des H_2^+ -Ions (oder eines anderen Moleküls) ist nur ein erster Schritt auf dem Wege von den getrennten Atomen zum Molekül.

Zunächst wollen wir untersuchen, wie groß die Energie eines H_2^+ ist, wenn seine Elektronendichte durch ρ_{OK} gegeben ist.

Die Energie dieses quasiklassischen H_2^+ erweist sich als identisch mit derjenigen eines H-Atoms plus der eines Protons im Abstand R ^[12].

$$E_{QK} = E(H) + \frac{e^2}{R} - E_{Ke} \quad (3.3)$$

$$E_{Ke} = \int e^2 \frac{|a(r_a)|^2}{r_b} d\tau \quad (3.4)$$

Der erste Summand in (3.3) ist einfach die Energie eines H-Atoms ($= -0.5$ a.u.), die beiden anderen Summanden sind R -abhängig. Für große R ist E_{Ke} nahezu gleich $\frac{e^2}{R}$, so daß sich die beiden letzten Summanden in (3.3) für große R kompensieren. Bei kleineren Abständen ist E_{Ke} gleich der Coulomb-Wechselwirkung des Kerns B mit dem Teil der Ladung des Elektrons, der sich innerhalb einer Kugel um Kern A befindet, deren Oberfläche durch Kern B geht^[13]. Für $R \rightarrow 0$ strebt E_{Ke} gegen einen endlichen Wert, während die Kernabstoßung $\frac{e^2}{R}$ unendlich wird. Bei kleinen Abständen überwiegt die Kernabstoßung. Als Folge des Eindringens des Kerns in die Elektronenwolke resultiert insgesamt eine Abstoßung, die rein elektrostatisch ist. Eine genaue Auswertung des „quasiklassischen“ H_2^+ ergibt (in atomaren Energieeinheiten)

$$E_{QK} = -\frac{1}{2} + \left(1 + \frac{1}{R}\right)e^{-2R} \quad (3.5)$$

Ein Vergleich von E_{QK} mit der wirklichen Energie von H_2^+ (Abb. 5) läßt deutlich erkennen, daß wir das Minimum der Energie, das ja für das Zustandekommen der Bindung entscheidend ist, überhaupt nicht erfaßt haben.

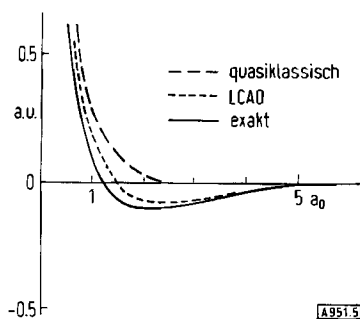


Abb. 5. H_2^+ -Potentialkurve.

Was haben wir also falsch gemacht? Eine Analogie zu unserer quasiklassischen Überlegung wäre etwa die, daß wir zwei Lichtstrahlen überlagern und als Gesamtintensität einfach die Summe der Einzelintensitäten betrachten. Die Intensität ist gleich dem Quadrat der Amplitude des Lichts, so wie die Elektronendichte das Quadrat der Wellenfunktion ist. Nun wissen wir, daß wir korrekterweise die Amplituden der Lichtwellen zu addieren haben und daß man die Effekte, die damit zusammenhängen, daß Addieren der Amplituden nicht das gleiche gibt wie Addieren der Intensitäten, als *Interferenz* bezeichnet.

Nehmen wir die Wellennatur des Elektrons ernst, so müssen wir auch hier Wellenfunktionen statt Dichten addieren, d. h. wir werden zusätzlich zu den quasiklassischen Effekten noch mit Interferenzen zu rechnen haben. Diese betrachten wir jetzt genauer.

Die Atomorbitale (AOs) a und b sind nur bis auf das Vorzeichen bestimmt. Addition beider kann sowohl $(a+b)$ als auch $(a-b)$ ergeben, wir haben die Möglichkeit positiver und negativer Interferenz. Nun soll $(a+b)$ oder $(a-b)$ eine Wellenfunktion für ein Elektron darstellen, d. h. wir werden wiederum verlangen, daß diese Wellenfunktionen auf 1 normiert sind; d. h. z. B.

$$\begin{aligned} \int \psi_+^2 d\tau &= N^2 \int (a+b)^2 d\tau = N^2 \int [a^2 + 2ab + b^2] d\tau \\ &= N^2 \left\{ \int a^2 d\tau + \int b^2 d\tau + 2 \int ab d\tau \right\} \\ &= N^2 \{1 + 1 + 2S\} = 1 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Dabei haben wir berücksichtigt, daß a und b je für sich auf 1 normiert sind, und wir nennen das Integral

$$\int ab d\tau = S \quad (3.7)$$

das „Überlappungsintegral“ zwischen a und b .

Aus (3.6) folgt unmittelbar

$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad (3.8)$$

d. h. daß im Falle positiver Interferenz die Wellenfunktion von H_2^+ lautet

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [a + b] \quad (3.9)$$

Die zugehörige Elektronendichte ist dann

$$\rho_+ = \psi_+^2 = \frac{1}{2(1+S)} [a + b]^2 = \frac{1}{2(1+S)} [a^2 + b^2 + 2ab] \quad (3.10)$$

Vergleichen wir diese Elektronendichte mit der aus unserer quasiklassischen Überlegung!

$$\rho_{QK} = \frac{1}{2} [a^2 + b^2] = \frac{1}{2(1+S)} [a^2 + b^2 + Sa^2 + Sb^2] \quad (3.11)$$

$$\Delta\rho = \rho_+ - \rho_{QK} = \frac{1}{2(1+S)} [2ab - Sa^2 - Sb^2] \quad (3.12)$$

Diese Änderung $\Delta\rho$ der Elektronendichteverteilung als Folge der Interferenz ist von folgender Art: Dort, wo gleichzeitig a und b groß sind, erhöht sich die Elektronendichte aufgrund des Beitrags $2ab$, dort wo nur a oder nur b groß ist, erniedrigt sich die Elektronendichte. Aus der Nähe der Kerne wird Elektronenladung in die Bindungsregion transferiert. In Abbildung 6 ist diese Veränderung der Elektronendichte in der Kernverbindungsline dargestellt.

Die Berücksichtigung dieses Interferenzeffekts führt in der Tat zu einer Erniedrigung der Energie, einem Minimum

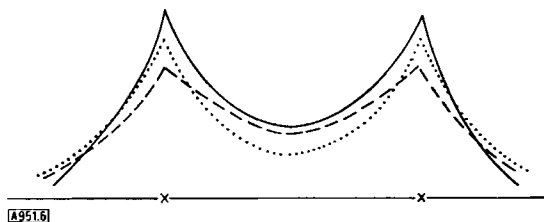


Abb. 6. Schematische Darstellung der quasiklassischen Elektronendichte (···), der quantenmechanischen Elektronendichte ohne Promotion (---) und mit Promotion der AOs (—) im H_2^+ -Ion.

der Potentialkurve und damit zur chemischen Bindung (vgl. Abb. 5).

Jetzt kommt die entscheidende Frage: Welcher physikalische Mechanismus ist dafür verantwortlich, daß die (positive) Interferenz der Atomorbitale zur Energieerniedrigung und somit Bindung führt? Auf diese Frage findet man in nahezu allen Lehrbüchern eine falsche Antwort.

Es wird nämlich behauptet, die Anhäufung von Ladung in der Bindungsregion bewirke eine Erniedrigung der potentiellen Energie, denn das Elektron befinde sich dann bevorzugt in einer Gegend, in der es von beiden Kernen gleichzeitig angezogen werde. Dabei wird, so getan, als liefere die Interferenz *zusätzliche* Elektronendichte, d.h. es wird völlig vergessen, daß diese Elektronendichte irgendwo weggenommen werden muß, die Gesamtelektronenzahl wird durch die Interferenz ja nicht geändert. Berücksichtigt man jedoch, daß es sich in Wirklichkeit nur um eine Verschiebung von Ladung handelt, so stellt man fest, daß Elektronendichte weggenommen wird an Stellen, die für die potentielle Energie wesentlich günstiger sind, nämlich in unmittelbarer Nähe je eines Kerns. Insgesamt führt die Interferenz sogar zu einer geringen Erhöhung, keineswegs zu einer Erniedrigung der potentiellen Energie.

Wenn also nicht eine Änderung der potentiellen Energie für die Bindung verantwortlich ist, kann offenbar nur die kinetische Energie entscheidend sein.

In der Tat wird diese durch die Interferenz erheblich erniedrigt. *Hellmann*^[14] hat das 1933 wahrscheinlich als erster erkannt, und er hat auch eine (vielleicht zu vereinfachende, aber im wesentlichen doch richtige) anschauliche Erklärung dafür gegeben. Beim Übergang von den getrennten Atomen zum Molekül vergrößert sich der Raum, der den Elektronen (hier dem Elektron) zur Verfügung steht, d.h. die Orts-Unschärfe nimmt zu. Vergrößerung der Orts-Unschärfe impliziert aber eine Verkleinerung der Impuls-Unschärfe. Da der mittlere Impuls null ist, werden insgesamt kleinere Impulse wahrscheinlicher, d.h. die kinetische Energie wird kleiner.

Wieso konnte sich die offensichtlich falsche Erklärung der chemischen Bindung – sie beruhe auf einer Erniedrigung der potentiellen Energie, sei also elektrostatischer Natur – so lange halten? Ein Grund ist sicherlich eine weitverbreitete Sorglosigkeit in der Behandlung der Überlappungsintegrale. Man tut nämlich vielfach so, als dürfe man S vernachlässigen. Dann sieht es in der Tat so aus, als sei

$$\rho_+ = \frac{1}{2}(a^2 + b^2 + 2ab) = \rho_{\text{qk}} + ab \quad (3.13)$$

als gäbe es eine „Urzeugung“ von Ladung in der Bindungsregion. Zum Thema „Vernachlässigung der Überlappung“ wäre viel zu sagen^[15]. An dieser Stelle genügt eine Sympathieerklärung für jeden, der sich genarrt fühlt, wenn ihm (wie das vielfach geschieht) zuerst beigebracht wird, daß die Überlappung die entscheidende Ursache für das Auftreten der chemischen Bindung ist, und ihm zwei Lektionen später gesagt wird, man könne die Überlappungsintegrale auch vernachlässigen.

Ein zweiter Grund dafür, daß sich die erwähnte falsche Erklärung der chemischen Bindung halten konnte, besteht in der in der Chemie verbreiteten Vorliebe für elektrostatische Modelle, die scheinbar (aber eben nur scheinbar) durch das sogenannte Hellmann-Feynman-Theorem^[16] gerechtfertigt wird. Die Vorstellung, daß die kinetische Energie der Elektronen im Molekül eine entscheidende Rolle spielt, stößt offenbar auf gewisse anschauliche Schwierigkeiten.

Noch ein dritter Grund ist zu nennen. Dieser hat mit dem Virialsatz zu tun und einer unzulässigen Verquickung von Näherungslösung und exakter Lösung der Schrödinger-Gleichung. Hiermit müssen wir uns genauer befassen.

Was wir uns soeben klargemacht haben, ist, daß die Interferenz der Atomorbitale praktisch keinen Einfluß auf die potentielle Energie hat, daß sie aber die kinetische Energie erniedrigt und so zur Bindung führt.

Wir müssen jedoch sehr wohl im Auge behalten, daß die durch Linearkombination der Atomorbitale gebildete Wellenfunktion (3.9), abgekürzt LCAO (linear combination of atomic orbitals), eine genäherte und nicht die exakte Wellenfunktion von H_2^+ ist, und daß sie sich sicher noch in irgendeiner auffälligen Weise von der exakten Wellenfunktion unterscheidet.

Denn für die exakte Wellenfunktion eines zweiatomigen Moleküls im Gleichgewichtsabstand gilt der Virialsatz in der gleichen Form wie für Atome (vgl. Abschnitt 2, (2.14))

$$\langle T \rangle = -E \quad (3.14)$$

Wenn der Virialsatz gilt, liegt aber folgende einfache Überlegung nahe! Auftreten von Bindung bedeutet, daß die Energie des Moleküls dem Betrage nach größer als die Summe der Energie der getrennten Atome ist.

$$|E_{\text{Mol.}}| \geq |E_{\text{getr. At.}}| \quad (3.15)$$

Da der Virialsatz (3.14) sowohl für das Molekül als auch die getrennten Atome gilt und da $\langle T \rangle$ immer positiv ist, gilt

$$\langle T \rangle_{\text{Mol.}} \geq \langle T \rangle_{\text{getr. At.}} \quad (3.16)$$

Also: Die kinetische Energie des Moleküls ist größer als die der getrennten Atome.

Manche Autoren^[17] haben deshalb, ausgehend vom Virialsatz versucht, das Hellmannsche Bild der chemischen Bindung ad absurdum zu führen. Sie erlagen aber einem Trug-

schluß. Um die Aufklärung dieses Trugschlusses hat sich insbesondere *Ruedenberg*^[4, 18] verdient gemacht.

Da die Interferenz der AOs zu einer Erniedrigung der kinetischen Energie führt, bei der exakten Wellenfunktion des H_2^+ -Ions die kinetische Energie aber größer als im H-Atom ist, muß beim Übergang von unserer Näherungslösung zur exakten Lösung noch etwas zusätzliches geschehen. Mit anderen Worten: es muß zur chemischen Bindung außer den bisher diskutierten zwei Beiträgen, quasiklassische Wechselwirkung und Interferenz, noch ein dritter Beitrag hinzukommen. Seine Bedeutung ist aber weniger wesentlich als die der ersten beiden Beiträge, weil wir mit diesen beiden ja bereits eine recht gute Potentialkurve erhalten.

Um zu verstehen, was ein solcher dritter Schritt bedeutet, bedienen wir uns einer scheinbar weit hergeholten Analogie. Von zwei geschäftlichen Unternehmen möge jedes Einnahmen ($-V$), Ausgaben (T) und Gewinn ($-E$) haben. Ein Unternehmen arbeite am rationellsten, wenn Ausgaben T und Gewinn E in einem bestimmten Verhältnis stehen, wobei wir der Einfachheit halber annehmen, daß das optimale Verhältnis

$$\text{Ausgaben } \langle T \rangle = \text{Gewinn } (-E) \quad (3.17)$$

ist (Virialsatz). Nun mögen die beiden Unternehmen fusionieren. Gewisse Ausgaben, die vorher jedes Unternehmen für sich tragen mußte, sind jetzt nur einmal nötig. Die Gesamtausgaben $\langle T \rangle$ erniedrigen sich, womit sich automatisch der Gewinn E erhöht. (Es tritt „Bindung“ ein.) Nun ist aber das Verhältnis $\langle T \rangle : (-E)$ nicht mehr gleich 1:1, d.h. dem der optimalen Rentabilität, denn T ist kleiner, E größer geworden. Eine weitere Steigerung des Gewinns ist daher noch möglich, wenn das vereinigte Unternehmen sich zusätzliche Ausgaben leistet, die sich bei einem Einzelunternehmen nicht lohnten. Ein oberflächlicher Betrachter würde jetzt sagen: Nach der Fusion haben sich Ausgaben und Einnahmen erhöht, letztere stärker, also beruht der erhöhte Gewinn auf einer Erhöhung der Einnahmen. Daß der entscheidende Schritt zur Gewinnerhöhung die Ersparung gewisser Ausgaben war, übersieht dieser Kommentator völlig.

Was ist die Nutzenanwendung solcher Überlegung auf die Theorie der chemischen Bindung?

Nachdem durch Interferenz der AOs und damit verbundene Erniedrigung der kinetischen Energie Bindung eingetreten ist, ist für das Molekül das Verhältnis zwischen kinetischer und potentieller Energie nicht mehr optimal; die Orts-Unschärfe ist zu groß und die Impuls-Unschärfe zu klein geworden. Wir werden also das Minimum der Energie für das Molekül auf diese Weise noch nicht erreicht haben.

Wie wir diesem zumindest näher kommen können, sehen wir, indem wir anwenden, was wir am H-Atom gelernt haben. Wir führen in der LCAO-Funktion noch einen variablen Faktor η im Exponenten ein.

$$\psi_+ = \frac{N}{\sqrt{2(1+S)}} [e^{-\eta r_A} + e^{-\eta r_B}] \quad (3.18)$$

Wieder überlegen wir uns, welchen Einfluß eine Variation von η auf potentielle und kinetische Energie hat. Das günstigste „Kompromiß- η “ ergibt sich jetzt zu $\eta = 1.25$ (verschieden von $\eta = 1$ beim H-Atom). Die Elektronendichte (vgl. Abb. 6) wird in Kernnähe steiler, die Orts-Unschärfe wird kleiner, die Impuls-Unschärfe und kinetische Energie größer; vor allem *senkrecht* zur Bindungsrichtung wird die Orts-Unschärfe verkleinert – in Bindungsrichtung ist sie ja infolge der Bindung vergrößert. Entsprechend nimmt die kinetische Energie der Bewegung senkrecht zur Bindungsrichtung zu – in Bindungsrichtung überwiegt indesens die Abnahme der kinetischen Energie durch Interferenz. Wesentlich ist jedenfalls, daß die Erhöhung der kinetischen und Erniedrigung der potentiellen Energie als Folge der Variation des Exponentialfaktors η rein *intraatomar* ist und mit dem, was in der Bindungsregion vor sich geht, nichts zu tun hat – in dieser ist nach wie vor die Erniedrigung der kinetischen Energie der entscheidende Effekt. Man kann auch sagen, das Molekül wird senkrecht zur Bindungsrichtung etwas gestaucht, die damit verbundene Erhöhung der kinetischen Energie sorgt für die Erfüllung des Virialsatzes.

Wir haben soeben das Zustandekommen der Bindung in drei Schritte zerlegt, einen ersten „quasiklassischen“ Schritt, einen zweiten, bei dem die Atomorbitale der freien H-Atome zur Interferenz gebracht werden, und wir haben drittens anschließend Orts- und Impuls-Unschärfe im Molekül neu ausbalanciert. Man kann die beiden letzten Schritte aber auch in umgekehrter Reihenfolge gehen und kommt so zum gleichen Ergebnis:

1. Wir ändern die Atom-Orbitale eines H-Atoms in solche mit $\eta = 1.25$, wir präparieren sie gewissermaßen für die Bindung. Dabei erhöhen wir die kinetische und erniedrigen wir die potentielle Energie, ohne die Gesamtenergie des H-Atoms wesentlich zu ändern. Die quasiklassische Wechselwirkung der promovierten AOs unterscheidet sich qualitativ nicht von derjenigen der unpräparierten.

2. Wir bringen die beiden so für die Bindung „vorbereiteten“ („promovierten“) Atomorbitale zur Interferenz. Dabei wird Ladung in die Bindungsregion verschoben und in der Bindungsregion ändert sich die kinetische Energie.

Diese Reihenfolge der Teilschritte, obwohl ebenso willkürlich wie die vorher besprochene, ist vielleicht etwas anschaulicher und suggestiver, zumal die Vorstellung von einer Vorbereitung (Promotion) der Atome für die Bindung auch in anderem Zusammenhang nützlich ist.

Wir finden – um zusammenzufassen – drei Beiträge zur Bindungsenergie in H_2^+ :

1. Die *quasiklassische Wechselwirkung* der Kerne und der Elektronendichteverteilungen der „ungebundenen“ Atome. Diese Wechselwirkung ist nur abstoßend, die Abstoßung (als Folge des Eindringens in die Elektronenhülle) setzt aber erst bei sehr kurzen Abständen ein.

2. Die *Interferenz*. Sie kann additiv (konstruktiv) oder subtraktiv (destruktiv) sein. Wir haben nur den Fall additiver Interferenz betrachtet. Diese führt zu einer Verschiebung von Ladung aus der Kernnähe in die Gegend zwischen den Kernen (bei negativer Interferenz umgekehrt). Die Ladungsverschiebung bringt eine Erniedrigung der

kinetischen Energie mit sich, die Bindung bewirkt (bzw. im Falle negativer Interferenz eine Erhöhung der kinetischen Energie und dadurch Abstoßung).

3. Eine *Deformation* der Atomorbitale. Diese ist hier im wesentlichen eine Kontraktion^[19], die dem Molekül angepaßten AOs sind mehr in Kernnähe lokalisiert. Allgemein bezeichnet man eine Veränderung der AOs bei der Molekülbindung als „Promotion“ oder Überführung in den Valenzzustand. Die Promotion führt im Falle von H_2^+ nur zu einer Änderung der Bilanz der intraatomaren potentiellen und kinetischen Energie; sie hat auf die Bindungsenergie keinen wesentlichen Einfluß. Sie ist aber wichtig (worauf hier nicht eingegangen sei) für das richtige Verhalten der Wellenfunktion bei kleinen Kernabständen.

Dieser dritte Beitrag ist, wie betont, weniger wichtig als die ersten beiden. Er wird deshalb mit einigem Recht oft unberücksichtigt gelassen. In Modellen der chemischen Bindung, bei denen auf den dritten Schritt verzichtet wird, haben Überlegungen, die sich auf den Virialsatz beziehen, selbstverständlich nichts zu suchen.

4. Modelle der Eielektronenbindung

Wir haben bisher drei Beiträge zur chemischen Bindung in H_2^+ kennengelernt. Will man allerdings versuchen, die Bindung so einfach wie möglich zu beschreiben und trotzdem zumindest qualitativ das wesentliche zu erfassen, so kann man sich auf den Beitrag der Interferenz beschränken. Tatsächlich ist die quasiklassische Abstoßung in der Nähe des Minimums außerordentlich klein (vgl. Abb. 5), so daß die Vernachlässigung des quasiklassischen Terms zwar die Potentialkurve bei kleinen Abständen arg verfälscht, in Nähe des Minimums aber nicht viel ausmacht. Vernachlässigung der Promotion ändert die Potentialkurve auch nur quantitativ, jedoch nicht qualitativ.

Beschränken wir uns also ganz auf den Interferenz-Beitrag! Der Ladungsverschiebung durch Interferenz

$$\Delta\rho_+ = \frac{1}{2(1+S)} \{2ab - Sa^2 - Sb^2\} \quad (4.1)$$

entspricht eine Energieänderung, die sich aus einer Änderung der kinetischen und potentiellen Energie zusammensetzt

$$\Delta E_+ = \Delta\langle T \rangle + \Delta\langle V \rangle \quad (4.2)$$

Sowohl $\Delta\langle T \rangle$ als auch $\Delta\langle V \rangle$ bestehen aus Beiträgen entsprechend der Aufteilung von $\Delta\rho$ nach (4.1)

$$\Delta\langle T \rangle = \frac{1}{2(1+S)} \{2T_{ab} - ST_{aa} - ST_{bb}\} \quad (4.3)$$

$$\Delta\langle V \rangle = \frac{1}{2(1+S)} \{2V_{ab} - SV_{aa} - SV_{bb}\}$$

wobei V_{ab} der Mittelwert der potentiellen Energie $-\frac{e^2}{r}$, berechnet mit der Ladungsdichte ab , ist und V_{aa} , V_{bb} ,

T_{ab} , T_{aa} , T_{bb} ganz analog definiert sind. Da wegen der Gleichwertigkeit von a und b offensichtlich gilt

$$\begin{aligned} T_{aa} &= T_{bb} \\ V_{aa} &= V_{bb} \end{aligned} \quad (4.4)$$

so können wir mit

$$\begin{aligned} H_{ab} &= T_{ab} + V_{ab} \\ H_{aa} &= V_{aa} + T_{aa} = E(H) \end{aligned} \quad (4.5)$$

auch schreiben

$$\Delta E_+ = \frac{1}{1+S} \{H_{ab} - S \cdot E(H)\} = \frac{1}{1+S} \beta \quad (4.6)$$

wenn man, im Sinne Mullikens^[3], die Größe

$$\beta = H_{ab} - S \cdot E(H) \quad (4.7)$$

als *reduziertes Resonanzintegral* bezeichnet, während H_{ab} oft einfach Resonanzintegral genannt wird^[20].

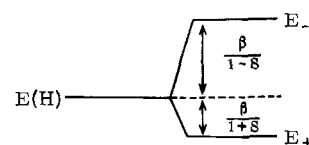
Eine analoge Überlegung für den antibindenden Zustand von H_2^+

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [a - b] \quad (4.8)$$

ergibt für dessen Energieänderung durch Interferenz

$$\Delta E_- = -\frac{1}{1-S} \beta \quad (4.9)$$

Die Tatsache, daß sowohl positive wie negative Interferenz möglich ist, führt also zu einer Aufspaltung der Energie nach dem bekannten Schema



Wegen des Nenners $(1+S)$ bzw. $(1-S)$ ist die Aufspaltung in dieser Näherung nicht symmetrisch. Die Aufspaltung wäre symmetrisch um $E(H)$, wenn man – wie das in Lehrbüchern oft getan wird – das Überlappungsintegral S gegenüber 1 vernachlässigen würde. Bedenkt man, daß S beim Gleichgewichtsabstand von H_2^+ ($R=2a_0$) etwa den Wert ≈ 0.6 hat, so neigt man doch dazu, die Vernachlässigung von S auch an dieser Stelle für unzulässig zu halten, denn in diesem Falle ist

$$\frac{1}{1+S} \approx 4 \cdot \frac{1}{1-S} \quad (4.10)$$

Noch wesentlich bedenklicher wäre indessen die Vernachlässigung von S in Gl. (4.7)^[15]. Numerisch ist nämlich (wiederum für $R=2a_0$)

$$H_{ab} \approx -0.38; \quad S \cdot E(H) \approx -0.3 \quad (4.11)$$

$$\beta \approx -0.08$$

Betrachtet man die exakten Energien des bindenden und des antibindenden Zustands von H_2^+ für $R=2a_0$, so erhält man

$$\Delta E_- = +0.332 \quad (4.12)$$

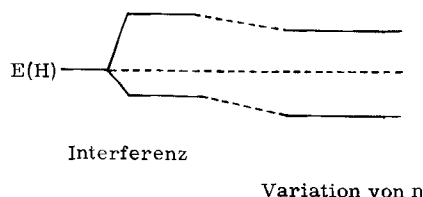
$$\Delta E_+ = -0.102$$

eine wahrhaft nicht symmetrische Aufspaltung. Der Quotient

$$|\Delta E_+|/|\Delta E_-|$$

ist allerdings gegenüber demjenigen reduziert, den man nur bei Berücksichtigung der Interferenz erhält.

Das ist auch verständlich, denn die Variation von η , die für ψ_+ und ψ_- ein verschiedenes Optimum ergibt, senkt beide Energien ab. In vielen Fällen (wenn auch nicht gerade beim H_2^+) ist diese Absenkung so, daß insgesamt doch eine nahezu symmetrische Aufspaltung resultiert, und daß es so aussieht, als könne man S in (4.6) sowie (4.9) einfach weglassen, wie im folgenden Schema angedeutet.



Wenn sich das so ergibt, kann man für eine Zweizentren-Einelektronenbindung die Energien des bindenden und antibindenden Zustands näherungsweise in der einfachen Weise

$$E_{\pm} = E(H) \pm \beta \quad (4.13)$$

auf das reduzierte Resonanzintegral β zurückführen.

Man kann noch einen Schritt weiter gehen und berücksichtigen, daß in erster Näherung zu β nur die Änderung der kinetischen Energie als Folge der Interferenz beiträgt, und die potentielle Energie völlig außer Betracht lassen. Beschreibt man die Änderung der kinetischen Energie im Sinne des Hellmannschen Bildes durch eine Änderung des den Elektronen zur Verfügung stehenden Raumes, so kommt man zum einfachstmöglichen (und natürlich auch größten) Modell der chemischen Bindung, dem Elektronengas-Modell. Beschreiben wir den Raum, der den Elektronen eines Atoms zur Verfügung steht, durch einen würfelförmigen Kasten der Kantenlänge l , so ist die Grundzustandsenergie für dieses Teilchen im Kasten gegeben durch^[21]

$$E_1 = \frac{3h^2}{8ml^2} \quad (4.14)$$

Die Molekülbildung stelle man sich jetzt so vor, daß man zwei würfelförmige Kästen mit einer gemeinsamen Fläche aneinanderfügt und die Trennwand herausnimmt. Der Grundzustand in diesem quaderförmigen Kasten hat die Energie

$$E_2 = \frac{2h^2}{8ml^2} + \frac{h^2}{32ml^2} \quad (4.15)$$

Die Bindungsenergie (Energieerniedrigung) wäre demnach

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{3h^2}{32ml^2} \quad (4.16)$$

Etwas realistischer ist es, für das Molekül nicht den doppelten Raum wie für das Atom anzusetzen, sondern die beiden Würfel etwas ineinanderverschieben. Betrachten wir folgende Überlegung als Erläuterung des Modells:

Wir wollen das H_2^+ -Ion beschreiben und wählen l so, daß E_1 nach (4.14) gleich der kinetischen Energie $\frac{1}{2}$ a.u. des H-Atoms ist. Eine einfache Überlegung zeigt dann, daß $1 \text{ a.u.} = \frac{me^4}{\hbar^2}$, $\hbar = 2\pi\hbar$ und $1 a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$, daß

$$l = \pi\sqrt{3}a_0 \approx 5a_0 \quad (4.17)$$

In H_2^+ ist der Gleichgewichtsabstand zwischen den Kernen $2a_0$, man sollte also in Richtung der Molekülachse eine Kastenlänge von $7a_0 \approx \frac{7}{2}l$ erwarten (je $2.5a_0$ rechts und links der Kerne und $2a_0$ zwischen den Kernen). Die Energieänderung durch Vergrößerung des Kastens ist dann

$$\Delta E \approx \frac{h^2}{8ml^2} \left[\left(\frac{5}{7} \right)^2 - 1 \right] \approx -\frac{h^2}{16ml^2} \approx -\frac{1}{6} E_1 \approx -0.08 \text{ a.u.} \quad (4.18)$$

Die so abgeschätzte Bindungsenergie hat offensichtlich die richtige Größenordnung. Man soll sich aber vor zu weitreichenden Schlüssen aus zu vereinfachenden Modellen hüten. Natürlich unterscheidet sich die wirkliche Elektronenverteilung gewaltig von der unseres Modells. Ferner kann das Modell nur für Energieunterschiede (als Folge der Interferenz) zuständig sein, nicht für die Energie des Atoms oder Moleküls selbst. Die potentielle Energie ist ja bei diesem Modell völlig unter den Tisch gefallen, sie ändert sich bei der Molekülbildung zwar nur wenig, aber sie ist für die Stabilität z. B. des H-Atoms ja sehr wesentlich. Im Modell ist $\langle T \rangle$ für das H-Atom gleich $+0.5 \text{ a.u.}$, $\langle V \rangle = 0$, so daß $E = +0.5$, statt -0.5 wie in Wirklichkeit.

Das zuletzt besprochene Modell ist übrigens semi-empirisch. Damit ist gemeint, daß in ihm eine Größe (hier l) auftritt, die einen Wert erhält nicht aus dem Modell selbst, sondern durch Vergleich mit (aus dem Experiment oder von genauen Rechnungen bekannten) exakten Werten (hier mit der kinetischen Energie des H-Atom-Grundzustands). Auch den Gleichgewichtsabstand von H_2^+ ^[22] haben wir nicht berechnet, sondern angenommen.

5. Einelektronen- und Mehrelektronenbeiträge zur chemischen Bindung

Vergessen wir zunächst die zu sehr vereinfachten Modelle und versuchen wir das, was wir an H_2^+ gelernt haben, auf die Bindung in einem beliebigen Molekül zu übertragen! Bevor wir dies können, bleibt zumindest ein Punkt zu klären. In H_2^+ liegt nur ein einziges Elektron vor. Alle anderen Moleküle haben aber mehrere Elektronen und somit treten zu den bisher diskutierten Energiebeiträgen auch solche der Elektronenwechselwirkung, und zwar

a) Beiträge der Coulomb-Abstoßung der den verschiedenen Elektronen zugeordneten Ladungswolken;

b) die sogenannte Austauschwechselwirkung der Elektronen, die damit zusammenhängt, daß die Wellenfunktion eines Mehrelektronensystems antisymmetrisch in bezug auf eine Vertauschung zweier Elektronen sein muß (wie es das Pauli-Prinzip fordert);

c) die sogenannte Elektronenkorrelation, worunter man diejenigen Korrekturen versteht, die daher rühren, daß es nicht streng zulässig ist, jedes Elektron mit einer Ladungswolke zu identifizieren, sondern daß man das „Einander-Ausweichen“ der Elektronen mitberücksichtigen muß.

Die Fragen, die wir uns stellen müssen, lauten:

1. Ändert die Anwesenheit der Elektronenwechselwirkungsbeiträge in grundlegender Weise das Bild, das wir uns von der chemischen Bindung gemacht haben?

2. Welche der drei Elektronenwechselwirkungsbeiträge a) bis c) sind wichtig und welche nicht?

In diesem Zusammenhang kann man auch die speziellere, aber gewiß nicht unwichtige Frage stellen: Ist eine Elektronenpaarbindung (etwa in H_2) grundsätzlich verschieden von einer Einelektronenbindung (etwa in H_2^+)?

Wer die Geschichte der Quantenchemie kennt, weiß, daß die erste Arbeit zur Theorie der chemischen Bindung, diejenige von Heitler und London über das H_2 -Molekül^[2], sich bewußt als eine Zweielektronentheorie verstand. Die chemische Bindung wurde von Heitler und London mit einem sogenannten *Austauschintegral* in Verbindung gebracht, das seither eine zentrale Rolle in der „Valence-Bond“-Näherung (die eine Erweiterung des Heitler-Londonschen Ansatzes für größere Moleküle ist) spielte. Wir wissen aber spätestens seit dem richtungsweisenden Beitrag von Mulliken^[3] über die MO-Theorie, daß das Heitler-London-Austauschintegral kein Austauschintegral im eigentlichen Sinn ist^[2,3] und daß in der Tat der Elektronenaustausch zwischen Atomorbitalen für die chemische Bindung praktisch bedeutungslos ist.

Das Heitler-London-Austauschintegral ist eine Summe von mehreren Beiträgen, von denen der entscheidende im wesentlichen gleich dem Energiebeitrag der Interferenz beim H_2^+ ist, d. h. es handelt sich um ein Einelektronenintegral. Daß man die chemische Bindung lange Zeit als einen Zweielektroneneffekt (als Austauschwechselwirkung) auffaßte, geht einerseits auf die Erfahrung der Zuordnung von Elektronenpaaren und Valenzstrichen zurück, andererseits beruht das auf den Erfolgen der Slaterschen Atomtheorie, in deren Rahmen tatsächlich die Energieunter-

schiede zwischen verschiedenen Termen der gleichen Konfiguration auf Austauschintegrale zurückgeführt werden konnten.

Daß *echte* Austauschintegrale zwischen Atomorbitalen für die chemische Bindung keine entscheidende Rolle spielen, hängt mit einer Beobachtung Mullikens zusammen, wonach sich diese Austauschintegrale in guter Näherung auf Coulomb-Integrale^[2,4] und Überlappungsintegrale zurückführen lassen. Die Gültigkeit dieser Mullikenschen Näherung hat zur Folge, daß die Interferenz der AOs keinen Einfluß auf die Elektronenwechselwirkung hat, mit anderen Worten, daß die Elektronenwechselwirkung quasiklassisch berechnet werden kann. Die Interferenz beeinflusst wesentlich nur die kinetische Energie und in geringem Maße die potentielle Energie der Elektronen im Feld der Kerne. Beide sind Einelektronenbeiträge.

In beliebigen Molekülen sind folglich die gleichen Effekte für die chemische Bindung verantwortlich wie in H_2^+ , nämlich:

1. Quasiklassische Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen der getrennt gedachten (verschiedenen) Atome.

2. Interferenz der AOs und damit verbundene Erniedrigung der kinetischen Energie.

3. Promotion der AOs.

Ergänzend zu H_2^+ ist allerdings anzumerken, daß außer der Ladungsverschiebung von den Atomen in die Bindungsregion als Folge der Interferenz im Allgemeinfall auch eine Ladungsverschiebung (charge transfer) von einem zum anderen Atom als Folge von deren unterschiedlicher Elektronegativität auftritt. Diese Ladungsverschiebung ist in polaren (ionogenen) Molekülen besonders ausgeprägt. Daß und wie weit sie zur Bindung beiträgt, ist genügend evident, und wir wollen das nicht weiter vertiefen^[25]. Eine solche Ladungsübertragung ändert natürlich die quasiklassische Wechselwirkung. Wir wollen jetzt einfach als vierten Effekt, der zur Bindung beiträgt, erwähnen:

4. Ladungsübertragung.

Wenn wir feststellen, daß die Austauschwechselwirkung der Elektronen nicht wesentlich ist, so müssen wir noch bedenken, daß es außer dieser und der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen als dritte Wechselwirkung noch die bereits erwähnte Elektronenkorrelation gibt. Diese ist für das Zustandekommen der chemischen Bindung keineswegs zu vernachlässigen, sie ist im Gegenteil für eine quantitative Theorie der chemischen Bindung unerläßlich. Es genügt hier die Feststellung, daß im Falle einer Zweielektronenbindung es vom Standpunkt der Interferenz am günstigsten ist, wenn beide Elektronen das gleiche bindende Molekülorbital besetzen, daß diese Doppelbesetzung aber mit sich bringt, daß die Elektronen einander sehr nahe kommen, auch bei großer Entfernung der Kerne. Vom Standpunkt der Elektronenkorrelation ist es hingegen energetisch günstiger, wenn die Elektronen einander ausweichen können. Interferenz und Korrelation konkurrieren deshalb miteinander, derart, daß bei kleinen Kernabständen die Interferenz, bei großen die Korrelation stärker ins Gewicht fällt. Insgesamt hat aber diese Konkurrenz

zur Folge, daß die Bindungsenergie einer Elektronenpaarbindung kleiner ist als die doppelte Bindungsenergie einer entsprechenden Einelektronenbindung (bei der sich die Interferenz voll entfalten kann). Die Bindungsenergie in H_2^+ ist z. B. gleich 0.102 a. u., das Doppelte davon wäre 0.204 a. u., während die Bindungsenergie in H_2 0.174 a. u. beträgt. Wir können jetzt der Vollständigkeit halber den fünften Beitrag zur Bindung angeben:

5. Konkurrenz zwischen Interferenz und Korrelation bei Elektronenpaarbindungen.

6. Kräfte großer und kleiner Reichweite

Während wir im vorhergehenden Abschnitt Ein- und Mehr-Elektronen-Beiträge zur chemischen Bindung unterschieden haben, wollen wir nunmehr die Bindungsenergie nach Ein- und Mehr-Zentren-Beiträgen aufschlüsseln, wobei wir „Zentrum“ mit Atom identifizieren können. Bei Gültigkeit der Mullikenschen Näherung und bei genäherter Berücksichtigung eines Teils der Elektronenkorrelation für die Mehrelektronenintegrale gilt, daß die Energie so ausgedrückt werden kann^[26]:

$$E = \sum_{\mu} E_{\mu} + \sum_{\mu < \nu} E_{\mu\nu} \quad (6.1)$$

d. h., daß nur Einzentren- und Zweizentrenbeiträge zur Bindung auftreten.

Die Summe der Energien der getrennten Atome ist natürlich gegeben durch

$$E^0 = \sum_{\mu} E_{\mu}^0 \quad (6.2)$$

wobei E_{μ}^0 die Energie des μ -ten Atoms ist, so daß sich für die Bindungsenergie ΔE ergibt

$$\Delta E = E - E^0 = \sum_{\mu} (E_{\mu} - E_{\mu}^0) + \sum_{\mu < \nu} E_{\mu\nu} \quad (6.3)$$

Ein Einzentrenbeitrag $E_{\mu} - E_{\mu}^0$ zur Bindungsenergie ist offenbar zu interpretieren als die „Promotionsenergie“ des μ -ten Atoms (wobei wir auch Überführen in ein Ion als Promotion ansehen). Dagegen bedeutet ein Zweizentrenbeitrag $E_{\mu\nu}$ die Wechselwirkung zwischen μ -tem und ν -tem Atom. Jeder solche Zweizentrenbeitrag besteht aus zwei Anteilen, einem der quasiklassischen Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen und einem der Interferenz der AOs der Atome.

$$E_{\mu\nu} = E_{\mu\nu}^{OK} + E_{\mu\nu}^{int.} \quad (6.4)$$

Die beiden Beiträge unterscheiden sich charakteristisch und zwar vor allem in ihrer Reichweite. Für große Abstände zwischen μ -tem und ν -tem Atom verhält sich $E_{\mu\nu}^{OK}$, wie das für Coulomb-Wechselwirkungen immer gilt, wie

$$\lim_{R_{\mu\nu} \rightarrow \infty} E_{\mu\nu}^{OK} = \frac{e^2 Q_{\mu} Q_{\nu}}{R_{\mu\nu}} \quad (6.5)$$

wobei Q_{μ} und Q_{ν} die „effektiven Ladungen“ des μ -ten bzw. ν -ten Atoms bedeuten. Diese Wechselwirkung ist von großer Reichweite, vorausgesetzt, daß Q_{μ} und Q_{ν} nicht verschwinden. Im Gegensatz dazu hängt der Interferenzbeitrag $E_{\mu\nu}^{int.}$ unmittelbar mit der Überlappung der AOs der beiden Atome zusammen. Diese Überlappung hängt im wesentlichen *exponentiell* vom Abstand $R_{\mu\nu}$ der Atome ab, d. h. sie ist von kurzer Reichweite und spielt unter anderem nur eine Rolle zwischen Atomen, die im Molekül *nächste Nachbarn* sind. $E_{\mu\nu}^{OK}$ wirkt hingegen auch zwischen weit entfernten Atomen im Molekül, vorausgesetzt, daß diese effektive Ladungen tragen.

Interessant ist weiterhin, daß die Interferenzbeiträge im wesentlichen nur Einelektronenbeiträge enthalten, in der Art, wie wir sie beim H_2^+ diskutierten.

Betrachten wir speziell ein Molekül mit unpolaren (oder nur schwach polaren) Bindungen, in dem alle effektiven Ladungen Q_{μ} der Atome zu vernachlässigen sind! Dann gibt es nur solche Beiträge zur chemischen Bindung, die von kurzer Reichweite, d. h. die nur zwischen nächsten Nachbarn wirksam sind. Die Bindungsenergie hängt dann nur davon ab, welches Atom welche anderen Atome als nächste Nachbarn hat, nicht von der wirklichen Geometrie des Moleküls. Die Gesamtheit der Nachbarschaftsverhältnisse bezeichnet man auch als die *Topologie* des Moleküls (man könnte auch von lokaler Geometrie im Gegensatz zur globalen Geometrie sprechen). Als Beispiel betrachten wir *cis*- und *trans*-1,3-Butadien, die beide die gleiche Topologie, aber verschiedene Geometrie haben.



Da hier in der Tat $Q_{\mu} \approx 0$ für sämtliche μ ist, spielen Kräfte großer Reichweite keine entscheidende Rolle, und der Energieunterschied zwischen beiden „Isomeren“ ist außerordentlich klein.

Die Beschreibung der Bindung in Molekülen ohne polare Bindungen wird dadurch wesentlich erleichtert, daß in diese Beschreibung in erster Näherung nur die Topologie, nicht die Geometrie des Moleküls eingeht. Man sollte sich aber darüber im klaren sein, daß eine Beschreibung, die für unpolare Moleküle zulässig ist, bei polaren Molekülen völlig falsch sein kann. Manche Unstimmigkeiten bei der Benutzung stark vereinfachter quantenchemischer Methoden beruhen darauf, daß diese Methoden auf polare Moleküle angewandt wurden, obwohl sie nur für unpolare Moleküle gerechtfertigt sind.

7. MO-Theorie

Der Begriff MO-Theorie wird leider in zweierlei Bedeutungen gebraucht, die zwar etwas miteinander zu tun haben, die aber doch etwas grundsätzlich Verschiedenes meinen. Wir wollen zur Unterscheidung von „vollständiger MO-Theorie“ und „Einelektronen-MO-Theorie“ sprechen.

Im Rahmen der vollständigen MO-Theorie geht man von einer Wellenfunktion aus, die ein antisymmetrisiertes Produkt aus Molekülorbitalen (MOs) ist, und man bestimmt

die besten MOs so, daß die Gesamtenergie ein Minimum einnimmt. Hierbei vernachlässigt man die Elektronenkorrelation und macht auch Fehler, die auf die notwendigerweise endliche Basis der AOs (aus denen man die MOs als Linearkombination konstruiert) zurückgehen. Im übrigen vernachlässigt man aber weder irgendwelche Integrale, noch sonstige Terme im Energieausdruck.

Die Einelektronen-MO-Theorie, auf die wir kurz eingehen wollen, ist dagegen das Ergebnis einer Folge von Vereinfachungen des quantenchemischen Energieausdrucks und Vernachlässigungen von Beiträgen, die man für klein hält.

In einem Molekül, in dem die effektiven Ladungen Q_μ sämtlicher Atome verschwinden (das ist eine stärkere Forderung als die, daß das Molekül unpolar sein soll, aber wir wollen einfach von „unpolar“ sprechen), treten keine Kräfte großer Reichweite auf, d.h. keine unmittelbaren Wechselwirkungen zwischen nicht-benachbarten Atomen. In der Summe $\sum_{\mu < \nu} E_{\mu\nu}$ sind also nur Beiträge von nächsten Nachbarn, anders gesagt, von direkt chemisch gebundenen Atomen zu berücksichtigen. Diese Beiträge haben wesentlich mit der Interferenz der AOs zu tun^[27], und es gilt näherungsweise

$$E_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_\mu^i c_\nu^i H_{\mu\nu} \quad (7.1)$$

wobei die Summe über die MOs geht. Hierbei ist n_i die Besetzungszahl des i -ten MOs (n_i kann die Werte 0, 1 oder 2 haben), und c_μ^i ist der Koeffizient des μ -ten AOs im i -ten MO. Sei nämlich ψ_i das i -te MO und χ_μ das μ -te AO, so läßt sich ψ_i schreiben als

$$\psi_i = \sum_\mu c_\mu^i \chi_\mu \quad (7.2)$$

$H_{\mu\nu}$ in (7.1) bedeutet schließlich für $\mu \neq \nu$ das Resonanzintegral^[20] zwischen μ -tem und ν -tem AO und hängt unmittelbar mit der Interferenz dieser MOs zusammen, während $H_{\mu\mu}$ unter gewissen Voraussetzungen als das Ionisationspotential des μ -ten AOs in seinem Valenzzustand interpretiert werden kann.

Wir haben in Gl. (7.1) unterstellt, daß jedes Atom nur ein AO zur Verfügung stellt; andernfalls müßte man die AOs mit zwei Indices versehen, von denen einer die Atome und der andere die AOs eines Atoms zählt, und in (7.1) müßte man noch über die AOs des μ -ten und ν -ten Atoms summieren. Der Übersicht wegen beschränken wir uns auf einen einzigen Index (entsprechend dem Fall eines AOs pro Atom).

Wenn (7.1) eine genügend gute Näherung ist, dann kann man die MO-Koeffizienten c_μ^i aus einem linearen Gleichungssystem folgender Art berechnen^[28]

$$\sum_\nu H_{\mu\nu} c_\nu^i = \epsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} c_\nu^i \quad (7.3)$$

wobei

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu d\tau \quad (7.4)$$

das Überlappungsintegral der AOs χ_μ und χ_ν ist.

Das Gleichungssystem (7.3) ist nur lösbar, wenn das (zunächst unbestimmte) ϵ_i bestimmte Zahlenwerte annimmt, nämlich solche, die die Determinante

$$|H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}| \quad (7.5)$$

zum Verschwinden bringen. Die ϵ_i lassen sich als Energien der MOs interpretieren, und für die Bindungsenergie gilt näherungsweise

$$\Delta E = \sum_i n_i \epsilon_i - \sum_\mu n_\mu H_{\mu\mu} \quad (7.6)$$

Hier bedeutet n_μ natürlich die Besetzungszahl des AOs im isolierten Atom.

Unter bestimmten Voraussetzungen läßt es sich rechtfertigen, daß man die Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu}$ für $\mu \neq \nu$ gleich Null setzt und zugleich die Resonanzintegrale $H_{\mu\nu}$ durch die reduzierten Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ ersetzt^[15].

Bezeichnet man dann noch die Diagonalelemente $H_{\mu\mu}$ als α_μ und definiert man die Hückel-Matrix mit den Elementen $\tilde{H}_{\mu\nu}$

$$\tilde{H}_{\mu\nu} = \begin{cases} \alpha_\mu & \text{für } \mu = \nu \\ \beta_{\mu\nu} & \text{für } \mu \neq \nu \end{cases} \quad (7.7)$$

so wird aus (7.3) bzw. (7.5)

$$\sum_\nu \tilde{H}_{\mu\nu} c_\nu^i = \epsilon_i c_\mu^i \quad (7.8)$$

$$|\tilde{H}_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}| = 0 \quad (7.9)$$

während (7.6) formal gleich bleibt. Die dem i -ten Molekülorbital zugeordnete Energie ϵ_i ist dann einfach gleich dem i -ten Eigenwert der Hückel-Matrix. Den tiefsten Wert von ΔE nach (7.6), d. h. die Bindungsenergie des Moleküls erhält man, wenn man die tiefsten MOs der Reihe nach maximal besetzt. Nach dem Pauli-Prinzip ist die maximale Besetzungszahl $n_i = 2$. Ein MO ϕ_i , das ja in dieser Näherung Linearkombination der AOs ist, ergibt nur dann Bindung zwischen zwei Atomorbitalen χ_μ und χ_ν , wenn die Interferenz zwischen diesen Atomen positiv ist, d. h. wenn die Koeffizienten c_μ^i und c_ν^i (vgl. (7.2)) gleiches Vorzeichen haben, wenn also

$$c_\mu^i \cdot c_\nu^i > 0 \quad (7.10)$$

Anderenfalls, d. h. wenn $c_\mu^i c_\nu^i$ negativ ist, besteht zwischen ψ_μ und χ_ν negative Interferenz und das Gegenteil von Bindung. Folglich ist die Summe über die Beiträge aller MOs^[29]

$$p_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_\mu^i c_\nu^i \quad (7.11)$$

ein Maß für die Stärke der Bindung zwischen diesen Atomen und wird deshalb als Bindungsordnung^[29] bezeichnet. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß sich Bindungsordnungen nur im Rahmen bestimmter Näherungen definieren lassen und keine Größen sind, die mit der Bindung selbst etwas zu tun haben.

Negative Interferenz bedeutet eine Knotenfläche^[30] der MOs zwischen den betreffenden AOs. Die (energetisch) tiefsten MOs haben keine Knoten zwischen den Atomen, mit steigenden ϵ_i nimmt in der Regel die Zahl der Knoten zu. Den gleichen Befund erhält man auch, wenn man versucht, die Bindung nicht im Rahmen der Hückel-MO-Näherung, sondern mit dem Elektronengas-Modell zu beschreiben, wie überhaupt eine enge Analogie zwischen HMO-Näherung und Elektronengas-Modell besteht^[31].

Zur Illustration der Überlegungen dieses Abschnitts betrachten wir einige Beispiele.

1) H_2^+ und H_2 . Beide haben die Hückel-Matrix

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

mit den Eigenwerten

$$\epsilon_1 = \alpha + \beta$$

$$\epsilon_2 = \alpha - \beta$$

Da $\beta < 0$, ist ϵ_1 die tiefere der beiden MO-Energien. Die Besetzungszahlen sind $n_1 = 1$ für H_2^+ und $n_1 = 2$ für H_2 , folglich ergeben sich die Bindungsenergien zu

$$\Delta E = (\alpha + \beta) - \alpha = \beta \text{ für } H_2^+$$

$$\Delta E = 2(\alpha + \beta) - 2\alpha = 2\beta \text{ für } H_2$$

Das Ergebnis für H_2^+ haben wir schon in Abschnitt 4 plausibel gemacht, wo wir auch die Näherungen, die zu diesem Ergebnis führen, verdeutlichten. Die Einelektronen-MO-Näherung ergibt für eine Zweielektronenbindung genau die doppelte Bindungsenergie wie für eine Einelektronenbindung. Daß dies nicht ganz korrekt ist, haben wir in Abschnitt 4 diskutiert. Immerhin sind die exakten Werte

$$\Delta E = -0.102 \text{ a. u. für } H_2^+$$

$$\Delta E = -0.174 \text{ a. u. für } H_2$$

2) He_2 . Hückel-Matrix und Eigenwerte sind die gleichen wie bei H_2 . Nur sind nun vier Elektronen unterzubringen, was nur geht, wenn man sowohl ψ_1 (das bindend ist) und ψ_2 (das antibindend ist) doppelt besetzt. Mit $n_1 = n_2 = 2$ erhält man

$$\Delta E = 2(\alpha + \beta) + 2(\alpha - \beta) - 4\alpha = 0$$

Zwei He-Atome gehen also keine Bindung ein^[32], ähnlich sind die Elektronen der K-Schale in den Molekülen Li_2 bis F_2 an der Bindung praktisch unbeteiligt. Auch die Tatsache, daß es kein chemisch gebundenes Ne_2 -Molekül gibt, läßt sich analog erklären.

3) H_3^+ . Dieses Molekül hat im Gleichgewicht die Struktur eines gleichseitigen Dreiecks. Jedes der drei Atome ist mit jedem anderen direkt gebunden, woraus sich für die Hückel-Matrix ergibt

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Die Eigenwerte ϵ_i dieser Matrix sind

$$\epsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\epsilon_2 = \alpha - \beta$$

$$\epsilon_3 = \alpha - \beta$$

Die zwei Elektronen haben im tiefsten MO Platz, $n_1 = 2$.

$$\Delta E = 2(\alpha + 2\beta) - 2\alpha = 4\beta$$

Die Bindungsenergie von H_3^+ , bezogen auf $2H + H^+$, sollte also doppelt so groß wie die von H_2 , bezogen auf $2H$, sein, d. h. die Protonenaffinität des H_2 sollte etwa so groß wie die Bindungsenergie des H_2 sein. Dieser Befund stimmt erstaunlich gut mit Werten aus dem Experiment und von guten quantenchemischen Rechnungen überein.

In H_3^+ liegt der einfachste Fall einer Dreizentren-Bindung vor. Dieses gute Funktionieren der Hückelschen Näherung bei H_3^+ sollte nicht überbewertet werden, denn bereits in bezug auf das neutrale H_3 versagt die Hückelsche Näherung vollkommen. Mit $n_1 = 2$ und $n_2 = 1$ sollte nämlich sein

$$\Delta E = 2(\alpha + 2\beta) + \alpha - \beta - 3\alpha = 3\beta$$

d. h. H_3 sollte gegenüber $H_2 + H$ eine Bindungsenergie von 3β haben, während tatsächlich H_3 kein stabiles Molekül ist^[33].

4) BeH_2 (linear). Hier ist die Hückel-Matrix

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \alpha_K & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_s & 0 & \beta_{sh} & \beta_{sh} \\ 0 & 0 & \alpha_p & \beta_{ph} & -\beta_{ph} \\ 0 & \beta_{sh} & \beta_{ph} & \alpha_h & 0 \\ 0 & \beta_{sh} & -\beta_{ph} & 0 & \alpha_h \end{pmatrix}$$

Dabei bezieht sich die erste Zeile (Spalte) auf das 1s-AO (K) von Be, die zweite Zeile (Spalte) auf das 2s-AO von Be, die dritte auf das 2p-AO von Be und die vierte sowie fünfte auf die beiden H-Atome. Das reduzierte Resonanzintegral β_{sh} berücksichtigt die Interferenz zwischen 2s des Be- und 1s eines H-Atoms.

Da das 1s-AO des Be-Atoms so stark in Kernnähe lokalisiert ist, daß es mit den 1s-AOs der H-Atome nicht interferiert, bildet es für sich bereits ein MO

$$\psi_1 = K$$

Da das Molekül symmetrisch bezüglich einer Inversion am Be-Atom ist, müssen die MOs entweder symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich dieses Zentrums sein. Von beiden Typen gibt es je ein bindendes und ein antibindendes MO. Da wir sechs Elektronen unterzubringen haben, brauchen wir zusätzlich zu ψ_1 noch die beiden bindenden MOs

$$\psi_2 = c_{2s} + c_{24}(h_1 + h_2)$$

$$\psi_3 = c_{33}p + c_{34}(h_1 - h_2)$$

In ψ_2 bindet das 2s-AO des Be-Atoms die H-Atome, in ψ_3 das 2p-AO; beide sind Dreizentren-MOs.

Die Molekülorbitale der MO-Theorie ergeben sich als über das gesamte Molekül delokalisiert, auch wenn solche Delokalisierung der chemischen Anschauung widerspricht. BeH_2 hätte man doch lieber durch zwei Zweizentren-Be-H-Bindungen beschrieben gesehen.

8. Lokalisierte und delokalisierte Bindungen

In der Tat ist z. B. für BeH_2 eine völlig äquivalente lokalisierte Beschreibung möglich. Um das zu verstehen, muß man sich klarmachen, daß die MOs nicht eindeutig definiert sind, daß eine andere Wahl von MOs in bezug auf alle beobachtbaren Eigenschaften eines Moleküls die gleichen Ergebnisse liefern kann.

Die Wellenfunktion der MO-Theorie (wir müssen uns hier allerdings auf die „vollständige MO-Theorie“ und nicht die „Einelektronen-MO-Theorie“ beziehen) ist eine Slater-Determinante.

Zur Illustration sei ein möglichst einfaches Beispiel herausgegriffen, nämlich der erste angeregte Triplet-Zustand des H_2 -Moleküls, bei dem sowohl das bindende als auch das antibindende MO einfach und mit gleichem Spin besetzt sind^[34].

Die Wellenfunktion (spinfrei) lautet in Determinantenform

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_+(1) & \psi_+(2) \\ \psi_-(1) & \psi_-(2) \end{vmatrix} \quad (8.1)$$

oder ausmultipliziert

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_+(1) \psi_-(2) - \psi_-(1) \psi_+(2) \} \quad (8.2)$$

Wir wollen jetzt weiterhin unterstellen, daß der interatomare Abstand so groß ist, daß die Überlappung zwischen den AOs a und b verschwindend klein wird, so daß

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [a \pm b] \quad (8.3)$$

Setzt man (8.3) in (8.2) ein, so ergibt sich nach einfachem Ausmultiplizieren

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ a(1)b(2) - b(1)a(2) \} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} a(1) & a(2) \\ b(1) & b(2) \end{vmatrix} \quad (8.4)$$

Die Wellenfunktion φ ändert sich also überhaupt nicht, wenn die delokalisierten MOs ψ_+ und ψ_- durch die lokalisierten MOs a und b ersetzt werden. Bei dem gewählten Beispiel ist das vielleicht auch gar nicht so überraschend. Wenn sowohl die bindende (ψ_+) als auch die antibindende (ψ_-) Linearkombination der AOs a und b besetzt sind, tritt insgesamt überhaupt keine Bindung auf und man kann, anschaulich gesprochen, die Elektronen auch in die ursprünglichen AOs packen. Es ist klar, daß beim

H_2 -Grundzustand mit der Eindeterminantenwellenfunktion, in der ψ_+ doppelt (nämlich mit α - und β -Spin) besetzt ist, eine andere Wahl der MOs nicht möglich ist, da in der Wellenfunktion nur ein einziges MO vorkommt.

Beim Grundzustand von He_2 haben wir dagegen im wesentlichen den gleichen Fall wie beim H_2 -Triplet vor uns. Statt die beiden MOs ψ_+ und ψ_- je doppelt zu besetzen, kann man auch die AOs a und b je doppelt besetzen. Es liegt eben gar kein Molekül He_2 vor, sondern wir haben es mit zwei He-Atomen zu tun.

Kehren wir noch einmal zum Beispiel des H_2 -Triplets zurück. Die AOs a und b erhält man aus den MOs ψ_+ und ψ_- nach (der Umkehrung von (8.3))

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_+ + \psi_-] \\ b &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_+ - \psi_-] \end{aligned} \quad (8.5)$$

Man kann sich auch davon überzeugen, daß jede Wahl von Orbitalen φ_1 und φ_2 gemäß

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= u_{11} \psi_+ + u_{12} \psi_- \\ \varphi_2 &= u_{21} \psi_+ + u_{22} \psi_- \end{aligned} \quad (8.6)$$

zu der völlig gleichen Wellenfunktion führt,

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_+(1) & \psi_+(2) \\ \psi_-(1) & \psi_-(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} \quad (8.7)$$

sofern die Matrix der Koeffizienten unitär ist, d. h. sofern (für reelle u_{ik}) gilt

$$\begin{aligned} (u_{11})^2 + (u_{12})^2 &= (u_{21})^2 + (u_{22})^2 = 1 \\ u_{11}u_{21} + u_{12}u_{22} &= 0 \end{aligned} \quad (8.8)$$

Unter der unendlichen Vielfalt der Wahlmöglichkeiten der beiden MOs sind zwei Sätze ausgezeichnet (und das gilt ganz allgemein, nicht nur für unser Beispiel), nämlich:

1. Die sogenannten kanonischen MOs, hier ψ_+ und ψ_- ; diese sind der Symmetrie des Problems angepaßt, ψ_+ ist symmetrisch bezüglich Inversion an Symmetriezentren des Moleküls, ψ_- antisymmetrisch.
2. Die sogenannten äquivalenten MOs^[35], hier a und b; diese gehen bei Anwendung von Symmetrieeoperatoren (hier Inversion am Zentrum) ineinander über.

Beim betrachteten Beispiel sind die äquivalenten MOs zufällig gleich Atomorbitalen (AOs).

Das ist nicht der Fall z. B. bei BeH_2 , wo man aus den MOs ψ_2 und ψ_3 (vgl. Abschnitt 7) die äquivalenten MOs

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 + \psi_3) = \frac{c_{22}}{\sqrt{2}} s + \frac{c_{33}}{\sqrt{2}} p + \frac{(c_{24} + c_{34})}{\sqrt{2}} h_1 + \frac{(c_{24} - c_{34})}{\sqrt{2}} h_2 \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 - \psi_3) = \frac{c_{22}}{\sqrt{2}} s - \frac{c_{33}}{\sqrt{2}} p + \frac{(c_{24} - c_{34})}{\sqrt{2}} h_1 + \frac{(c_{24} + c_{34})}{\sqrt{2}} h_2 \end{aligned} \quad (8.9)$$

konstruieren kann.

Da nun, wie sich herausstellt,

$$c_{22} \approx c_{33}; \quad c_{24} \approx c_{34} \quad (8.10)$$

gilt näherungsweise

$$\begin{aligned} \varphi_1 &\approx c_{22} \frac{s+p}{\sqrt{2}} + \sqrt{2} \cdot c_{24} \cdot h_1 \\ \varphi_2 &\approx c_{22} \frac{s-p}{\sqrt{2}} + \sqrt{2} \cdot c_{24} \cdot h_2 \end{aligned} \quad (8.11)$$

d. h., die äquivalenten MOs sind näherungsweise in je einer Be-H-Bindung lokalisiert und näherungsweise als Zweizentren-MOs, gebildet aus dem AO je eines H-Atoms und einem „Hybrid-AO“ des Zentralatoms

$$\begin{aligned} d_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (s+p) \\ d_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (s-p) \end{aligned} \quad (8.12)$$

zu interpretieren.

Lokalisierte Bindungen im Sinne der chemischen Anschauung liegen in der Tat immer dann vor, wenn sich äquivalente MOs konstruieren lassen, die in guter Näherung in jeweils einer Bindung lokalisiert sind. Eine solche Transformation ist aber nicht immer möglich, und es ist *Hund*^[36] bereits 1931 gelungen, die entscheidende notwendige Bedingung für die Möglichkeit der Lokalisierung von Bindungen anzugeben. Diese Bedingung lautet bezogen auf jedes Atom im Molekül:

Zahl der Valenzelektronen = Zahl der an der Bindung beteiligten AOs
= Zahl der Nachbarn

Beim BeH_2 sind die Bedingungen erfüllt: Be hat 2 Valenzelektronen (die 1s-Elektronen, die sich an der Bindung nicht beteiligen, werden nicht mitgezählt), 2 Nachbarn und 2 AOs (2s und 2p), die sich an der Bindung beteiligen. Für jedes der beiden H-Atome ist die entsprechende Zahl 1.

Schon in BeH_2^+ ist Lokalisierung jedoch nicht mehr möglich, denn es steht nur ein Valenzelektron des Be zur Verfügung, während die Zahl der AOs und die der Nachbarn gleich geblieben sind. Dies ist ein Hinweis darauf, daß zur Beschreibung der Ionisation von Molekülen – wie sie neuerdings im Zusammenhang mit der Photoelektronen-Spektroskopie eine so große Rolle spielt – die Verwendung lokalisierter MOs nicht geeignet ist, weil diese zwar für das neutrale, nicht aber das ionisierte Molekül sinnvoll sind.

Wie man allgemein zeigen kann, sind diejenigen Orbitale, deren Energien die beste Einelektronen-Näherung für Ionisationspotentiale darstellen, genau die kanonischen MOs. Die Orbitale, an die der Photoelektronen-Spektroskopiker zu denken hat, sind notwendigerweise die kanonischen Orbitale. Geradezu falsch wäre es aber, aus der Delokalisierung der Ionisation auf die Ungültigkeit der Beschreibung der Neutramoleküle im Grundzustand durch lokalisierte Bindungen zu schließen. Dieser Fehler wird leider oft gemacht^[37].

Durch lokalisierte Bindungen nicht beschreibbar ist z. B. auch H_3^+ . Hier hat jedes H $\frac{2}{3}$ Elektronen, 2 Nachbarn und 1 Valenz-AO.

Nicht lokalisiert, d. h. nicht lokalisierbar, ist auch die π -Bindung in Benzol. Hier ist (jetzt nur in bezug auf die π -Bindung) die Zahl der Nachbarn 2, die Zahl der Elektronen sowie der AOs jedoch nur 1. Ähnliches gilt für das Diboran B_2H_6 , in dem jedes B-Atom 4 H-Atome als Nachbarn hat, aber nur 3 Valenzelektronen. Immerhin kann man B_2H_6 aber durch vier 2-Zentren-BH- und zwei 3-Zentren-BHB-Bindungen beschreiben. Die Bindungen sind also auch in B_2H_6 noch weitgehend lokalisiert, nämlich in lokalisierten 2- und 3-Zentren-Bindungen. In anderen Borhydriden bricht die Lokalisierbarkeit der Bindungen völlig zusammen, etwa bei $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, wo nur noch die kanonischen (symmetrie-angepaßten) MOs angemessen sind (ähnlich wie beim Benzol).

Systeme mit delokalisierten Bindungen (Mehrzentren-Bindungen) zeichnen sich oft durch besondere Stabilität aus – vor allem, wenn die Zahl der Valenzelektronen kleiner ist als lokalisierten Elektronenpaarbindungen entsprechen würde (Elektronenmangelverbindungen). Das ist nicht verwunderlich, da bereits das Beispiel $\text{H}_2|\text{H}_3^+$ zeigt, daß zwei Elektronen eine Zweizentrenbindung mit einer Bindungsenergie $\Delta E \approx -100$ kcal/mol, die gleichen beiden Elektronen aber eine Dreizentrenbindung mit $\Delta E \approx -200$ kcal/mol bilden.

9. Elektronenkorrelation und chemische Bindung

Bei Benutzung einer Einelektronen-MO-Theorie (etwa der Hückelschen Näherung) vernachlässigt man unter anderem die quasiklassische elektrostatische Wechselwirkung der effektiven Ladungen im Molekül. Eine vollständige MO-Theorie berücksichtigt diese Kräfte großer Reichweite, aber auch sie ist von einer genaueren Lösung des quantenmechanischen Problems noch weit entfernt. Wie schon angedeutet, bezeichnet man die Fehler der Eindeterminanten-Näherung als Elektronenkorrelation.

Die Elektronenkorrelation wirkt sich in mehrfacher Hinsicht auf die chemische Bindung aus. Vor allem zwei Effekte sind wichtig. Der erste hat zu tun mit dem falschen asymptotischen Verhalten der MO-Wellenfunktion für große Kernabstände. Es wurde bereits gesagt, daß im Rahmen der MO-Theorie zwei Elektronen das gleiche Orbital besetzen. Das bedeutet, daß sie einander recht nahe kommen, und das auch bei großen Kernabständen.

Berücksichtigt man die Elektronenkorrelation, so gibt man den Elektronen, anschaulich gesprochen, Gelegenheit, einander auszuweichen. Der Beitrag der Elektronenkorrelation wird verständlicherweise um so größer, je größer der Kernabstand ist. Beim H_2 -Molekül ist z. B. für große R zu erwarten, daß je ein Elektron sich in der Nähe je eines Kerns befindet, während die Wellenfunktion der MO-Näherung die Elektronen dazu zwingt, mit gleicher Wahrscheinlichkeit in der Nähe desselben wie in der Nähe verschiedener Kerne zu sein. Man sagt oft (auch wenn diese Formulierung etwas mißverständlich ist) daß die MO-

Funktion „ionischen Strukturen“ bei großen Abständen ein zu großes Gewicht gibt. Die Korrelation, von der hier die Rede ist und die für das richtige Verhalten für $R \rightarrow \infty$ sorgt, bezeichnet man als Links-Rechts-Korrelation. Sie erlaubt den Elektronen, in der Weise einander auszuweichen, daß, wenn das eine Elektron links (beim Kern A) ist, sich das andere bevorzugt rechts (bei Kern B) aufhält. Außerdem gibt es noch Innen-Außen- und angulare Korrelation, die mitberücksichtigt werden müssen, wenn man Bindungsenergien genau berechnen will.

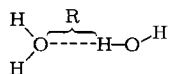
Alle soeben erwähnten Korrelationseffekte betreffen ein einziges Bindungs-Elektronenpaar und man kann deshalb von Intra-Bindungs-Korrelation sprechen. Ihr Beitrag ist immer dann wichtig, wenn ungepaarte Elektronen eine Bindung eingehen, wie man anhand der folgenden Zusammenstellung erkennen mag^[38, 39].

	$\Delta E(\text{MO}) [\text{eV}]$	$\Delta E_{\text{Korr.}} [\text{eV}]$
H ₂	-3.64	-1.11
Li ₂	-0.17	-0.88
N ₂	-5.27	-4.63
F ₂	+1.37	-3.05

Die Korrelationsenergie ändert sich – wie man allgemein glaubt – wenig, wenn sich bei der Dissoziation des Moleküls keine Elektronenpaare trennen, sondern die Zahl der Elektronenpaare gleich bleibt, z. B. bei semi-polaren Bindungen wie



oder bei Wasserstoffbrückenbindungen



Allerdings genügt die Erhaltung der Zahl der Elektronenpaare nicht, um ungefähre Konstanz der Korrelationsenergie bei Dissoziation zu gewährleisten. Außer der *Intra*-Bindungs-Korrelation erweist sich nämlich auch die Korrelation zwischen verschiedenen Bindungen, die man als eine Art van-der-Waals-Anziehung zwischen diesen Bindungen auffassen kann, als wichtig. Das sicherlich spektakulärste Beispiel für einen entscheidenden Beitrag der Änderung der *Inter*-Bindungs-Korrelationsenergie zur Bindungsenergie stellt das System $2\text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6$ dar. Für die Dimerisierungsenergie von BH_3 ergibt die MO-Theorie ca. 10 kcal/mol, während die Änderung der Inter-Bindungs-Korrelationsenergie ca. 25 kcal/mol beträgt, entsprechend einer gesamten Dimerisationsenergie von ca. 35 kcal/mol^[40]. In BH_3 gibt es nur drei mögliche Paare von Bindungen mit einem gemeinsamen B-Atom, in B_2H_6 aber elf solche Paare, fünf mehr als in zwei getrennten BH_3 -Einheiten. Die mit der Änderung der Zahl von benachbarten Bindungen einhergehende Änderung der Korrelationsenergie ist für den Löwenanteil der „Elektronenmangelbindung“ in B_2H_6 verantwortlich^[40]. Dies sollte zu denken geben, zumal kein Chemie-Lehrbuch darum verlegen ist, diese Bindung mit

einer qualitativen MO-Theorie zu erklären, ohne überhaupt nur an die Elektronenkorrelation zu denken.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung meiner Arbeiten, den Herren Dr. R. Ahlrichs und Dr. V. Staemmler für die Durchsicht des Manuskripts und viele Diskussionen zu diesem Thema.

Eingegangen am 27. Juni 1972 [A 951]

[1] Erweiterte Fassung eines Vortrags am 18. 5. 1972 in Wien anlässlich der 75-Jahrfeier des Vereins Österreichischer Chemiker. Dieser Beitrag mag auch als Teil II der Reihe „Methoden und Erkenntnisse der Quantenchemie“ aufgefaßt werden (Teil I: Physikalisch-mathematische Grundlagen. – W. Kutzelnigg, Angew. Chem. 78, 789 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 823 (1966)). Kenntnis von Teil I ist nicht unbedingt Voraussetzung für Teil II.

[2] W. Heitler u. F. London, Z. Phys. 44, 455 (1927).

[3] R. S. Mulliken, J. Chim. Phys. 46, 497, 675 (1949). Der von Mulliken natürlich ursprünglich in Englisch verfaßte Text ist hier in einer französischen Übersetzung publiziert worden. Es existiert auch eine hektografierte Fassung des Originalmanuskripts.

[4] K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys. 34, 326 (1962).

[5] Bei der Integration, die man sinnvollerweise in sphärischen Polarkoordinaten durchführt, ergibt sich für das ψ nach (2.8), wovon dasjenige nach (2.7) ein Spezialfall (mit $\eta=1$) ist, $\int \psi^2 d\tau = N^2 \cdot \pi \cdot \eta^{-3} = 1$, woraus unmittelbar folgt: $N = \sqrt{\frac{1}{\pi \eta^3}}$.

[6] Der Mittelwert $\langle f(x) \rangle$ irgendeiner Funktion $f(x)$, gemittelt über die Verteilung $\rho(x)$, ist definiert als

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) f(x) d\tau$$

Für $f(x)=x$ verschwindet dieses Integral deshalb, weil beim Ersetzen von x durch $-x$ zwar $\rho(x)$ unverändert bleibt, aber $f(x)$ sein Vorzeichen umkehrt. Zu jedem Beitrag im Integral für positives x gibt es einen genau entgegengesetzten Beitrag für negatives x , so daß das Integral insgesamt verschwindet.

[7] Die Unschärfe des Mittelwerts einer Funktion $f(x)$ ist definiert als

$$\Delta f(x) = +\{\langle f^2(x) \rangle - \langle f(x) \rangle^2\}^{\frac{1}{2}} = +\{\int \rho f^2 d\tau - (\int \rho f d\tau)^2\}^{\frac{1}{2}}$$

Da im gegebenen Fall $[f(x)=x]$, $\langle f(x) \rangle$ verschwindet, ist einfach

$$\Delta x = +\{\int \rho x^2 d\tau\}^{\frac{1}{2}} = +\left\{\frac{1}{\eta^2}\right\}^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\eta}$$

in atomaren Längeneinheiten (a_0).

Während der Mittelwert von x , y oder z verschwindet, ist derjenige von r von Null verschieden. Man erhält

$$\langle r \rangle = \frac{3}{2\eta}$$

Der mittlere Abstand des Elektrons vom Kern ist also bis auf einen Faktor 1.5 gleich der Unschärfe der x -Koordinate (für $y=z=0$).

[8] Wenn die Wellenfunktion $\psi(x)$ eines quantenmechanischen Zustands gegeben ist, so gilt allgemein, daß die Wahrscheinlichkeitsamplitude $\phi(p_x)$ für die Verteilung der entsprechenden Impuls-Komponente p_x gegeben ist durch

$$\phi(p_x) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{ip_x \cdot x}{\hbar}\right) \cdot \psi(x) dx$$

d. h. durch eine Fourier-Transformation. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen einen Impuls zwischen p_x und $p_x + dp_x$ hat, ist dann einfach gleich $|\phi(p_x)|^2 dp_x$.

Für die Funktion (2.8) erhält man (in dreidimensionaler Erweiterung der obigen Überlegung)

$$\phi(p) = \sqrt{\frac{32}{\pi}} \cdot \frac{\eta^{\frac{3}{2}}}{(p^2 + \eta^2)^2}$$

wobei $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ der Betrag des Impulses ist, und p in Einheiten von $\frac{h}{a_0}$ gemessen wird.

Der unserer Wellenfunktion (2.8) entsprechende mittlere Impuls ist

$$\langle p \rangle = \frac{8}{3\pi} \cdot \eta \cdot \frac{h}{a_0}$$

Man vergleiche dies mit Δp , nach Gl. (2.11). Der hier benutzte Zusammenhang zwischen Orts- und Impulsverteilung ist eine strenge Formulierung der Unschärferelation.

[9] Man mag sich wundern, daß wir hier Wellenfunktion und Energie des Grundzustandes des H-Atoms ableiten konnten, ohne uns explizit auf die Schrödinger-Gleichung zu beziehen. In der Tat ist aber die Schrödinger-Gleichung äquivalent dem Variationsprinzip

$$\delta E = \delta \{ \langle T \rangle + \langle V \rangle \} = 0$$

Die Wellenfunktion ψ , die die Energie stationär bezüglich beliebiger Variationen von ψ macht, ist automatisch Lösung der Schrödinger-Gleichung. Wir haben hier allerdings nicht beliebige Variationen von ψ zugelassen, sondern nur η variiert, worauf wir uns deshalb beschränken konnten, weil die exakte Wellenfunktion in der Familie der „Variationsfunktionen“ enthalten ist (nämlich für $\eta=1$). Hätten wir z. B. den Ansatz $\psi = N \cdot e^{-\alpha r}$ statt (2.8) gewählt, und das Minimum von E als Funktion von α gesucht, so hätten wir nur eine Näherungslösung der Schrödinger-Gleichung erhalten. Wir hätten uns aber darauf verlassen können, daß die so berechnete Energie über der exakten Energie liegt; und zwar liegt sie um so dichter über der exakten Energie, je besser unser ψ das exakte ψ annähert. Um zu verstehen, daß das von uns angewandte Verfahren wirklich einer Lösung der Schrödinger-Gleichung äquivalent ist, muß man noch berücksichtigen, daß wir den Erwartungswert $\langle T \rangle$ der kinetischen Energie richtig berechnet haben; das kann man entweder, wie man es normalerweise tut, indem man den Operator der kinetischen Energie und die Wellenfunktion in der „Ortsdarstellung“ verwendet, oder aber, wie wir es hier taten, indem man beide in der „Impulsdarstellung“ verwendet, in der der Impulsoperator einfach multiplikativ ist.

[10] Analog zu (3.2) denken wir uns auch die Impulsverteilung quasiklassisch aus denen der getrennten Atome gebildet.

[11] Wir benutzen den Begriff „quasiklassisch“ hier in der von Ruedenberg [4] eingeführten Bedeutung. Dieser hat nichts zu tun mit der sogenannten WKB-Näherung, die auch gelegentlich als „quasiklassisch“ bezeichnet wird, obwohl die Bezeichnung „semiklassisch“ dafür üblicher ist.

[12] Die kinetische Energie je eines halben Elektrons in Atomorbital a sowie b und die potentielle Energie jeweils im Feld des eigenen Kerns ergeben insgesamt genau die Energie $E(H)$ eines H-Atoms im Feld seines Kerns. Hinzu kommen die potentielle Energie $\frac{e^2}{R}$ der Kernabstoßung und die Anziehung $-E_K$ zweimal je eines halben Elektrons in einem AO durch den anderen Kern. Elektronenabstoßung tritt keine auf, da insgesamt nur ein Elektron vorhanden ist und es keine „Selbstwechselwirkung“ eines Elektrons gibt.

[13] Die potentielle Energie der Wechselwirkung eines punktförmigen Teilchens der Ladung q und einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung ρ der Gesamtladung Q ist einfach gleich $V = \frac{qQ}{R}$, wobei R der Abstand des Teilchens zum Schwerpunkt der Ladungsverteilung ist, sofern sich das Teilchen außerhalb der Ladungsverteilung befindet. Sie ist $V=0$, wenn die Ladungsverteilung ρ sich in einer Kugelschale befindet und das Teilchen sich im inneren (ladungsfreien) Raum der Kugelschale aufhält. Wenn das Teilchen sich irgendwo inmitten der Ladungsverteilung aufhält, kann man ρ immer so in zwei Anteile aufteilen, daß in bezug auf den einen das Teilchen außerhalb, in bezug auf den anderen innerhalb ist. Nur der erste der beiden Anteile trägt zur potentiellen Energie bei. Wenn der Kern B in die Ladungswolke des Elektrons im AO eindringt, ist die Anziehung zwischen beiden dem Betrag nach kleiner als die Kernabstoßung.

[14] H. Hellmann, Z. Phys. 35, 180 (1933).

[15] Die Erfolge der Rechnungen mit Vernachlässigung der Überlappung beruhen auf einem Mißverständnis, auf das vor allem Mulliken [3] hingewiesen hat. Der Energieausdruck der LCAO-Näherung für H_2^+ ist

$$E_{\pm} = \frac{E(H) + E_{OK} \pm H_{ab}}{1 \pm S}$$

wobei H_{ab} , das sogenannte Resonanzintegral, die Energie (kinetisch + potentiell) bedeutet, die zur Ladungsverteilung $a \cdot b$ gehört. Vernachlässigt man S (obwohl in Wirklichkeit $S=0.6$), so erhält man

$$E_{\pm} = E(H) + E_{OK} \pm H_{ab}$$

Andererseits kann man das richtige E_{\pm} umformen zu

$$E_{\pm} = E(H) + E_{OK} \pm \frac{H_{ab} - S[E(H) + E_{OK}]}{1 \pm S} = E(H) + E_{OK} \pm \frac{\beta}{1 \pm S}$$

Formal sind jetzt der richtige und der falsche Ausdruck sehr ähnlich. Wenn man, was meist der Fall war, H_{ab} bzw. β nicht wirklich ausrechnet, sondern als semiempirisch anpaßbaren Parameter betrachtete, konnte man zwischen beiden Möglichkeiten kaum unterscheiden und den Eindruck gewinnen, man dürfe die Überlappung vernachlässigen. Die „Vernachlässigung der Überlappung“ bedeutet eigentlich, daß man die Bindungsenergie nicht durch das Resonanzintegral H_{ab} , sondern das reduzierte Resonanzintegral β ausdrückt [3].

[16] Das Hellmann-Feynman-Theorem besagt, daß die Kräfte, die in einem Molekül auf einen Kern wirken, exakt gleich denen sind, die man elektrostatisch aus der gegebenen Ladungsverteilung der Elektronen und der anderen Kerne berechnet. Der entscheidende Punkt ist allerdings, daß das Hellmann-Feynman-Theorem nur für die aus der exakten Wellenfunktion berechnete Ladungsdichte gilt, keineswegs für solche von genäherten Wellenfunktionen. Für die Theorie der chemischen Bindung ist deshalb das Hellmann-Feynman-Theorem ungeeignet, da man bei dieser immer mit genäherten Wellenfunktionen zu tun hat. Die Ladungsdichte, die sich in einem Molekül wirklich einstellt, ist nicht allein durch die Elektrostatik gegeben, sondern sie wird durch die kinetische Energie mitbestimmt; daher ist ein rein elektrostatisches Modell der chemischen Bindung unmöglich.

[17] z. B. P. O. Löwdin, J. Mol. Spectrosc. 3, 46 (1959). – Der Vorwurf, Hellmann habe den Virialsatz nicht beachtet, ist um so grotesker, als Hellmann in der gleichen Arbeit, in der er das nach ihm benannte Bild der chemischen Bindung vorschlug, den Virialsatz für Moleküle (gleichzeitig mit und unabhängig von Slater) ableitete und seine Rolle im Zusammenhang mit Modellen der chemischen Bindung eingehend diskutierte.

[18] M. J. Feinberg, K. Ruedenberg u. E. L. Mehler, Advan. Quantum Chem. 5, 28 (1970); M. J. Feinberg u. K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. 54, 1495 (1971).

[19] In Wirklichkeit ist die Deformation noch etwas komplizierter, aber bei H_2^+ erfaßt man durch eine Variation von η den Hauptanteil dieser Deformation.

[20] Ruedenberg [4] nennt das ursprüngliche Resonanzintegral H_{ab} (vgl. [15]) β und das reduzierte Resonanzintegral (4.7) γ . Mulliken [3] benutzt die Symbole γ und β genau umgekehrt.

[21] Die Ableitung dieses Ausdrucks findet man in jedem einführenden Lehrbuch der Quantenmechanik. Die Energie des Grundzustands für eine eindimensionale Bewegung ist $\frac{h^2}{8m l^2}$ für ein Elektron in einem

Quader mit den Kantenlängen a, b, c gegeben als $\frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right)$.

[22] Diese Überlegung legt interessanterweise nahe, daß man bei einer Beschreibung der chemischen Bindung durch das Elektronengas-Modell den Kasten etwa so zu wählen hat, daß rechts und links von den Außenatomen noch je etwa eine Bindungslänge Platz zu lassen ist. Die Beiträge der kinetischen Energie senkrecht zur Bindungsrichtung kann man bei dieser Betrachtung ganz eliminieren, da sie sich bei der Ausbildung der Bindung nicht ändern; hiermit wird das sogenannte eindimensionale Elektronengas-Modell plausibel.

[23] Unter „eigentlich“ ist die Definition der Austauschintegrale im Rahmen der Atomtheorie zu verstehen. Das „Austauschintegral“ der Heitler-London-Theorie ist definiert als

$$K = \int a(1)b(2) H(1,2) b(1)a(2) d\tau_1 d\tau_2$$

wobei $H(1,2)$ der gesamte Hamilton-Operator des H_2 -Moleküls ist. Zerlegt man $H(1,2)$ in Einelektronen- und Zweielektronenbeiträge und führt man die uns von H_2^+ geläufigeren Abkürzungen ein, so ergibt sich für K

$$K = 2S \cdot H_{ab} - 2S \cdot E_K + S^2 \cdot \frac{e^2}{R} + (ab|ba)$$

wobei $(ab|ba)$ ein Austauschintegral im „eigentlichen“ Sinn ist

$$(ab|ba) = \int a(1)b(2) \frac{1}{r_{12}} b(1)a(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Dieses ist positiv, während K insgesamt negativ ist. Der dominierende Beitrag zu K ist $2S \cdot H_{ab}$, und dieser hängt unmittelbar mit der Interferenz des AOs (genau wie beim H_2^+) zusammen. H_{ab} sowie S ist ein *Einelektronenbeitrag*, d.h. jedes von beiden erhält man durch Integration über die Koordinaten eines Elektrons.

[24] Unter Coulomb-Integralen versteht man Integrale der Form

$$\int [a(1)]^2 \frac{1}{r_{12}} [b(2)]^2 d\tau_1 d\tau_2$$

die die Coulomb-Abstoßung zweier Elektronen in den AOs a und b beschreiben, die also quasiklassischer Natur sind.

[25] Im Grenzfall rein ionischer Bindung besteht die Bindungsenergie in guter Näherung aus zwei Anteilen: einem Beitrag $I_A - A_B$, der Differenz der Ionisationsenergie des einen und der Elektronenaffinität des anderen Atoms, der die Energieänderung durch Ladungsübertragung darstellt und der für $R \rightarrow \infty$ als einziger vorhanden ist, und dem Beitrag der Coulomb-Anziehung der entstandenen entgegengesetzten Ladungen an den Atomen. Bei polaren, aber nicht rein ionogenen Verbindungen spielen diese beiden Beiträge natürlich auch eine gewisse Rolle.

[26] Daß eine näherungsweise Zerlegung der Energie in Einzentren- und Zweizentrenbeiträge möglich ist, ist durchaus nicht selbstverständlich und die Ableitung von Gl. (6.1) mit expliziten Ausdrücken für E_u und E_{uv} ist nicht trivial. Zu Einzelheiten sei auf das demnächst im Verlag Chemie, Weinheim, erscheinende Buch W. Kutzelnigg: Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. 2, verwiesen.

[27] Die Ergebnisse an H_2^+ legen nahe, daß in unpolaren Molekülen die quasiklassische Abstoßung der Atome erst bei Abständen wirksam wird, die kleiner als die Bindungsabstände sind, so daß sie in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie nicht wesentlich beiträgt.

[28] Das Gleichungssystem (7.3) erhält man als Bedingung, die die optimalen c_k zu erfüllen haben, wenn man das Minimum des Energieausdrucks (7.1) als Funktion der Koeffizienten c_k sucht mit der Nebenbedingung, daß die MOs (7.2) auf 1 normiert und orthogonal zueinander sind.

[29] C. A. Coulson u. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. London A 191, 39 (1947).

[30] Unter Knotenflächen versteht man Flächen, an denen die Wellenfunktion verschwindet, derart, daß sie auf beiden Seiten der Knotenfläche entgegengesetztes Vorzeichen hat.

[31] K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. 22, 1878 (1954); N. S. Ham u. K. Ruedenberg, ibid. 29, 1199, 1215 (1958).

[32] Tatsächlich hat die Potentialkurve für He_2 im Grundzustand doch ein Minimum, nämlich bei einem Abstand von $5.6 a_0$ und einer „Bindungsenergie“ von ca. 20 cal/mol. Der Mechanismus für das Zustandekommen dieses „van-der-Waals-Minimums“ ist von dem für eine echte chemische Bindung grundsätzlich verschieden, und wir können hier nicht darauf eingehen.

[33] Die Erklärung für das Versagen der Einelektronen-MO-Theorie bei diesem doch recht einfachen Beispiel ist ziemlich verwickelt (vgl. das in [26] angekündigte Lehrbuch). An dieser Stelle sei nur darauf hingewiesen, daß sie mit einer ausgeprägten Promotion der AOs im bindenden MO und einer weitgehenden Abschirmung der Kernladung für das formal schwach antibindende MO einhergeht, wodurch dieses stark antibindend wird. Im Sinne dieser Überlegungen ist es eher ein Zufall, daß die Einelektronen-MO-Theorie für H_2^+ , H_2 und H_3^+ so gut funktioniert.

[34] Im Grundzustand von H_2 ist das MO ψ_+ (meist $1\sigma_g$ genannt) doppelt besetzt, im ersten angeregten Zustand sind ψ_+ und ψ_- (auch $1\sigma_u$ genannt) je einfach besetzt. Während im Grundzustand $1\sigma_g^2$ notwendigerweise ein Elektron α -Spin, das andere β -Spin hat, sind für die Konfiguration $1\sigma_g 1\sigma_u$ ein Triplett-Zustand mit parallelen Spins und ein Singulett-Zustand mit antiparallelen Spins möglich. Die Wellenfunktion des Triplett-Zustands ($^3\Sigma_u^+$) ist in Eindeterminanten-Näherung

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_+(1)\alpha(1) & \psi_+(2)\alpha(2) \\ \psi_-(1)\alpha(1) & \psi_-(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \alpha(1)\alpha(2) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_+(1) & \psi_+(2) \\ \psi_-(1) & \psi_-(2) \end{vmatrix}$$

Die Wellenfunktion ist also das Produkt einer Spin- und einer Ortsfunktion. Wir können die folgende Diskussion auf die reine Ortsfunktion (8.1) beschränken.

[35] Der Name „äquivalente Orbitale“ geht auf Lennard-Jones et al. zurück [J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. London A 198, 1, 14 (1949); J. E. Lennard-Jones et al., ibid. A 202, 155, 166 (1950)] obwohl der dem Namen zugrundeliegende Begriff älter ist [36]. Verallgemeinerungen der „äquivalenten Orbitalen“ auf Situationen, wo sie nicht durch die Symmetrie eindeutig bestimmt sind, wurden einerseits von S. F. Boys [Rev. Mod. Phys. 32, 296 (1960)], andererseits von C. Edmiston und K. Ruedenberg [Rev. Mod. Phys. 35, 457 (1963)] gegeben.

[36] F. Hund, Z. Phys. 74, 1, 565 (1931). Dies sind überhaupt die grundlegenden Arbeiten zum Thema „lokalisierte Bindungen“.

[37] z.B.: E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck u. W. Seitz, Angew. Chem. 82, 879 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 902 (1970). Diese Arbeit schließt mit den Worten „...daß auch Elektronenpaare, in Anlehnung an modernere Formen des Zusammenlebens, die Kommune der Zweisamkeit vorziehen“. So reizvoll dieser Anthropomorphismus auch erscheint, er ist dennoch falsch, weil „Paarung“ oder „Leben in der Kommune“ für Elektronen keine wirkliche Alternative darstellt und weil die PE-Spektroskopie nicht Auskunft über die Kommune im „Grundzustand“, sondern nur darüber gibt, wie sie auf das Entfernen eines ihrer Glieder reagiert.

[38] G. Das u. A. C. Wahl, J. Chem. Phys. 47, 2934 (1967).

[39] P. E. Cade, K. D. Sales u. A. C. Wahl, J. Chem. Phys. 44, 1973 (1966).

[40] M. Gelus, R. Ahlrichs, V. Staemmler u. W. Kutzelnigg, Chem. Phys. Lett. 7, 503 (1970).