

Chemische Bindung - Grundprinzipien der Valenztheorie

Fragen:

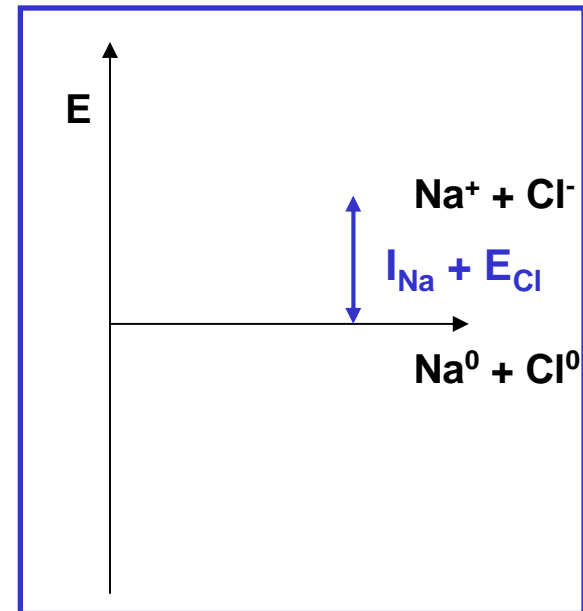
- Warum bilden manche Atome und andere nicht?
- Warum findet man definierte Proportionen (CH₄ anstatt CH₅)?
- Erklärung von Bindungslängen, -winkeln, -energien etc..

Klassische elektrostatische Theorie

Bei schwacher Überlappung der Elektronen tritt geringe Anziehung auf (H₂: ca. 5% der gesamten Bindungsenergie)

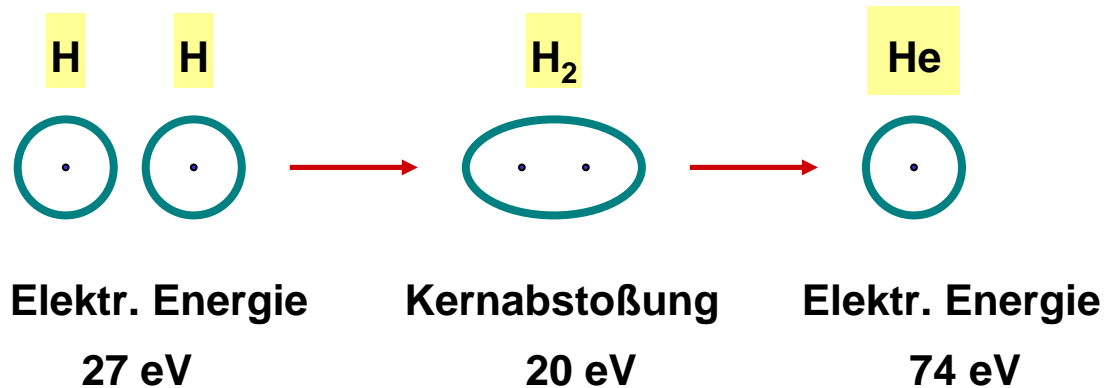
Mulliken-Elektro negativität

$$\chi = \frac{1}{2}(I + A)$$



Grundprinzipien der MO Theorie

Erweiterung der Vorstellung von Atomorbitalen → Übergang auf **Molekülorbitale**



Bindung wenn $E_{\text{Mol}} < E_{\text{Atom}}$

Näherungsmethode: Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)

In der Nähe eines Kerns/Ionenrumpfs überwiegt die WW des Elektrons mit diesem alle anderen Beiträge.

Grundprinzipien der VB Theorie

Übertragung der Lewis Theorie der Elektronenpaarbindung auf die Quantenmechanik

Beschreibung:

Elektronen besetzen auch im Molekül Atomorbitale. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen muß der Austausch von Elektronen berücksichtigt werden. Dazu kommen Delokalisierungseffekte bei Überlapp der Orbitale.

Überlappung von Atomorbitalen ϕ_A und ϕ_B

spielt eine zentrale Rolle in beiden Theorien. Ein Maß dafür ist das

Überlappintegral $S_{AB} = \int \phi_A \cdot \phi_B d\tau$

Bindend: $S > 0$

Nichtbindend: $S = 0$

Antibindend: $S < 0$

Born-Oppenheimer Näherung

Hamilton Operator eines Systems mit Kernen μ und Elektronen i :

$$\hat{H}(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = \underbrace{-\sum_{\mu} \frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \Delta_{\mu}}_{\mathbf{E}_{\text{kin}}(\text{Kern})} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + \underbrace{U_{\text{ne}}(\mathbf{X}, \mathbf{x})}_{\text{El.-Kern WW}} + \underbrace{U_{\text{ee}}(\mathbf{x})}_{\text{El.-El. WW}} + \underbrace{U_{\text{nn}}(\mathbf{X})}_{\text{Kern-Kern WW}}$$

1. Näherung: $\Psi = \Psi_e(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \cdot \chi_{\text{ne}}(\mathbf{X})$

Elektronische Wellenfunktion enthält Kernkoordinaten \mathbf{X} als Parameter.

2. Annahme: Position der Atomkerne kann bei der Bestimmung der Elektronenenergie als konstant angenommen werden.

3. Verfahren: Aufspalten des Gesamtoperators in einen nur von den Kernkoordinaten und einen von Kern- und Elektronenkoordinaten abhängigen Teil.



Elektron. Anteil: $\hat{H}_e(\mathbf{X}, \mathbf{x}) \Psi_e(\mathbf{x}; \mathbf{X}) = E_e(\mathbf{X}) \cdot \Psi_e(\mathbf{x}; \mathbf{X})$

Kern-Anteil: $\{\hat{H}_n(\mathbf{X}) + E_e(\mathbf{X})\} \chi_n(\mathbf{X}) = E \cdot \chi_n(\mathbf{X})$

Born-Oppenheimer Näherung II

Voraussetzung für die B.O.-Näherung

ψ variiert nur langsam mit den Koordinaten der Kerne

→ Kernbewegung ist sehr viel langsamer als Elektronenbewegung

Gesamtenergie des Moleküls

$E = E_e(\mathbf{X}_0) + E_n$ E_n : Energie der Kernbewegung
 \mathbf{X}_0 : Gleichgewichtskonfiguration
 $E_e(\mathbf{X})$: Elektron. Energie inkl. Kern-
Kernabstoßung
→ Potentialkurve

Potentialkurve $E_e(\mathbf{X})$

MO-Theorie zweiatomiger Moleküle - H_2^+ Ion I

MO: Linearkombination der AO's ϕ_v

$$\Psi = \sum_v c_v \cdot \phi_v \longrightarrow \Psi = c_A \cdot \phi_A + c_B \cdot \phi_B$$

ϕ_A, ϕ_B : normierte 1s Orbitale des Wasserstoffs

Elektronendichte $\Psi^2 = c_A^2 \cdot \phi_A^2 + c_B^2 \cdot \phi_B^2 + 2c_A c_B \cdot \phi_A \cdot \phi_B$

Wegen Gleichwertigkeit der Atome: $c_A^2 = c_B^2 \longrightarrow c_A = \pm c_B$

$$\Psi_g = N_g \cdot (\phi_A + \phi_B)$$



N_u, N_g : Normierungsfaktoren

$$\Psi_u = N_u \cdot (\phi_A - \phi_B)$$



MO-Theorie zweiatomiger Moleküle - H_2^+ Ion II

Normierung:

$$\int \Psi_g^2 d\tau = N_g^2 \int \phi_A^2 + \phi_B^2 + 2\phi_A \phi_B d\tau = 1$$

$$\begin{aligned} N_g^2 \int \phi_A^2 d\tau + \int \phi_B^2 d\tau + 2 \int \phi_A \phi_B d\tau &= 1 \\ \equiv 1 & \quad \equiv 1 & \quad \equiv S \end{aligned}$$

$$N_g^2 = \frac{1}{2 + 2 \cdot S}$$

$$N_u^2 = \frac{1}{2 - 2 \cdot S}$$

Energie E(R):

$$E = \int \Psi \hat{H} \Psi d\tau$$

$$E_g = \frac{1}{2 + 2S} \int (\phi_A + \phi_B) \hat{H} (\phi_A + \phi_B) d\tau$$

$$E_u = \frac{1}{2 - 2S} \int (\phi_A - \phi_B) \hat{H} (\phi_A - \phi_B) d\tau$$

$$E_g < E_u$$

Mit:

$$H_{AA} = \int \phi_A \hat{H} \phi_A d\tau = H_{BB} \quad \text{Coulomb Integral}$$

$$H_{AB} = \int \phi_A \hat{H} \phi_B d\tau = H_{BA} \quad \text{Resonanzintegral (<0)}$$

$$E_g = \frac{H_{AA} + H_{BB}}{1 + S} \quad E_u = \frac{H_{AA} - H_{BB}}{1 - S}$$

MO-Theorie zweiatomiger Moleküle - H_2^+ Ion III

Abstandsabhängigkeit der Energie:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R}$$

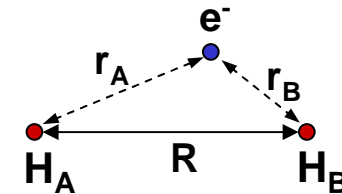
Mit $\left(-\frac{\hbar}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r_A}\right) \phi_A = E_H \phi_A$ und $\left(-\frac{\hbar}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r_B}\right) \phi_B = E_H \phi_B$

sowie $\epsilon_{AA} = \int \phi_A \left(-\frac{e^2}{r_A}\right) \phi_A d\tau$
 $\epsilon_{AA} = \int \phi_B \left(-\frac{e^2}{r_B}\right) \phi_B d\tau$



$$E_g = E_H + \frac{e^2}{R} + \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{1+S};$$

$$E_g = E_H + \frac{e^2}{R} + \frac{\epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}}{1-S}$$



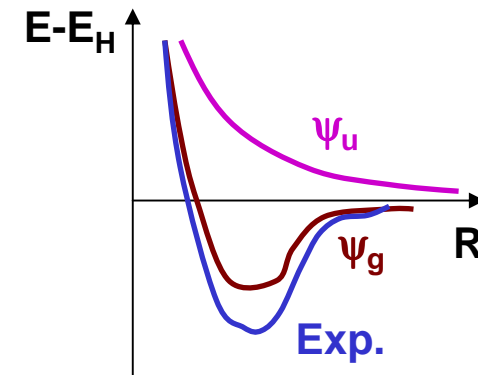
Mit 1s-Orbital des H-Atoms

$$\phi_A(1s) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r_A}$$

$$S = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right)$$

$$\epsilon_{AA} = \frac{e_0^2}{R} (1 - e^{-2R} (1 + R))$$

$$\epsilon_{AB} = -e^{-R} (1 + R) e_0^2$$



MO-Theorie homonuklearer zweiatomiger Moleküle

Vorgehensweise: Prinzipiell wie bei H_2^+ , nur müssen die weiteren Elektronen berücksichtigt werden.

Welche AO's überlappen?

1. Energien von ϕ_A und ϕ_B sollten vergleichbar sein
2. ϕ_A und ϕ_B sollten möglichst stark überlappen
3. ϕ_A und ϕ_B sollten dieselbe Symmetrie bezüglich der Molekülachse haben

Zu 1.: Mit $H_{AA} \approx E_A$ und $H_{BB} \approx E_B$ erhält man

$$\rightarrow E_1(\text{Molekül}) \approx E_A(\text{Atom})$$

$$\rightarrow E_2(\text{Molekül}) \approx E_B(\text{Atom})$$

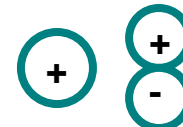
\rightarrow Energie des Moleküls $\hat{=}$ Energie der Atome

Zu 2.: Für $\ll S$ wird auch $\ll H_{AB}$

$$\rightarrow E_1 \approx E_A, E_2 \approx E_B$$

Zu 3.:

S = 0



s

p_z

S > 0



s

p_y

Variationsrechnung I

Allgemeines Verfahren zur Optimierung der Wellenfunktionen eines Systems: Die Wellenfunktion ist die beste, die die niedrigste Energie liefert.

1. Allgemeiner LCAO-Ansatz: $\psi = \sum_i c_i \phi_i$ und $\langle E \rangle = - \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$

Variationsprinzip: Optimierung der Koeffizienten c_i in Hinblick auf eine minimale Energie:

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{\partial E}{\partial c_B} = \dots = 0 \quad \text{mit} \quad \langle E \rangle = \frac{\int \sum_i c_i \phi_i^* \hat{H} \sum_i c_i \phi_i d\tau}{\int \sum_i c_i \phi_i^* \sum_i c_i \phi_i d\tau}$$

Abkürzungen: $\int \phi_i^* \hat{H} \phi_i = H_{ii}$; $\int \phi_i^* \hat{H} \phi_j = H_{ij} = H_{ji}$
 $\int \phi_i^* \phi_i = S_{ii}$; $\int \phi_i^* \phi_j = S_{ij} = S_{ji}$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i c_i^2 H_{ii} + 2 \sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}}{\sum_i c_i^2 S_{ii} + 2 \sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}}$$

2. Anwendung des Variationsprinzips:

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = \left\{ \text{Nenner} \cdot \frac{\partial(\text{Zähler})}{\partial c_i} - \text{Zähler} \cdot \frac{\partial(\text{Nenner})}{\partial c_i} \right\} \cdot \frac{1}{\text{Nenner}^2} = 0$$

→ ergibt n lineare Gleichungen in c_1, c_2, \dots, c_n . → **Säkulargleichungen**

Variationsrechnung II

3. Aufstellen der Säkulargleichungen:

$$\begin{aligned}c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) + c_3(H_{13} - ES_{13}) + \dots + c_n(H_{1n} - ES_{1n}) &= 0 \\c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) + c_3(H_{23} - ES_{23}) + \dots + c_n(H_{2n} - ES_{2n}) &= 0 \\c_1(H_{31} - ES_{31}) + c_2(H_{32} - ES_{32}) + c_3(H_{33} - ES_{33}) + \dots + c_n(H_{3n} - ES_{3n}) &= 0 \\&\vdots \\c_1(H_{n1} - ES_{n1}) + c_2(H_{n2} - ES_{n2}) + c_3(H_{n3} - ES_{n3}) + \dots + c_n(H_{nn} - ES_{nn}) &= 0\end{aligned}$$

n Gleichungen für (n+1) Unbekannte: c_1 bis c_n und E.

(n+1). Gleichung: Normierungsbedingung

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad \text{mit } \Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + \dots + c_n\phi_n$$

→ Lösung eines Systems von linearen, homogenen Gleichungen mit Hilfe der Determinantenrechnung

→ **Säkular determinante**

Ein System von homogenen, linearen Gleichungen besitzt nur dann eine nichttriviale Lösung (anders als $c_1, \dots, c_n = 0$), wenn die Determinante der Koeffizienten verschwindet ($D=0$).

Variationsrechnung III

4. Aufstellen der **Säkulardeterminante**:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & \cdots & H_{3n} - ES_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & H_{n3} - ES_{n3} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

→ Gleichung n^{ten} Grades für die gesuchten **Energiewerte E_n** (n Wurzeln).

5. Bestimmung der zugehörigen **Wellenfunktionen ψ**

Diese werden erhalten, indem die Koeffizienten für den jeweiligen Wert von E ausgerechnet werden: → Einsetzen von E in die n linearen Gleichungen.

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - E_1S_{11}) + c_2(H_{12} - E_1S_{12}) + c_3(H_{13} - E_1S_{13}) + \cdots + c_n(H_{1n} - E_1S_{1n}) &= 0 \\ c_1(H_{21} - E_1S_{21}) + c_2(H_{22} - E_1S_{22}) + c_3(H_{23} - E_1S_{23}) + \cdots + c_n(H_{2n} - E_1S_{2n}) &= 0 \\ c_1(H_{31} - E_1S_{31}) + c_2(H_{32} - E_1S_{32}) + c_3(H_{33} - E_1S_{33}) + \cdots + c_n(H_{3n} - E_1S_{3n}) &= 0 \\ \vdots & \\ c_1(H_{n1} - E_1S_{n1}) + c_2(H_{n2} - E_1S_{n2}) + c_3(H_{n3} - E_1S_{n3}) + \cdots + c_n(H_{nn} - E_1S_{nn}) &= 0 \end{aligned}$$

→ ergibt die Koeffizienten $c_1, c_2, c_3, \text{ etc.}$ für die Wellenfunktion ψ zum Zustand mit der Energie E_1 .

Variationsrechnung - H₂ Molekül I

1. Allgemeiner Ansatz: $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ und

$$\langle E \rangle = \frac{\int c_1\phi_1\hat{H}c_1\phi_1d\tau + \int c_1\phi_1\hat{H}c_2\phi_2d\tau + \int c_2\phi_2\hat{H}c_1\phi_1d\tau + \int c_2\phi_2\hat{H}c_2\phi_2d\tau}{\int c_1^2\phi_1^2d\tau + 2\int c_1\phi_1c_2\phi_2d\tau + \int c_2^2\phi_2^2d\tau}$$

$$\langle E \rangle = \frac{c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22}}{c_1^2S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2S_{22}}$$

2. Anwenden des Variationsprinzips und Bestimmen der Säkulargleichungen:

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = (c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) \cdot (2c_1H_{11} + 2c_2H_{12}) - (c_1^2 H_{11} + 2c_1c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}) \cdot (2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12}) = 0$$

Dividieren durch: $(c_1^2 \cdot S_{11} + 2c_1c_2 \cdot S_{12} + c_2^2 \cdot S_{22})$

$$(2c_1H_{11} + 2c_2H_{12}) - \underbrace{\frac{(c_1^2 \cdot H_{11} + 2c_1c_2 \cdot H_{12} + c_2^2 \cdot H_{22})}{(c_1^2 \cdot S_{11} + 2c_1c_2 \cdot S_{12} + c_2^2 \cdot S_{22})}}_E \cdot (2c_1S_{11} - 2c_2S_{12}) = 0$$

$$c_1H_{11} + 2c_2H_{12} - E(c_1S_{11} - c_2S_{12}) = 0$$

→ genauso mit $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$

Variationsrechnung - H₂ Molekül II

3. Säkulargleichungen:

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) &= 0 \end{aligned}$$

4. Aufstellen der Säkulardeterminante:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

5. Lösen der Säkulargleichung

Für homonukleare Moleküle:

$H_{11} = H_{22}$, $S_{12} = S_{21} = S$ und $S_{11} = S_{22} = 1$ (AO norm.)

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned} (H_{11} - E)^2 - (H_{12} - ES)^2 &= 0 \longrightarrow H_{11} - E = \pm(H_{12} - ES) \\ E_1 = H_{11} - \frac{H_{12} - H_{11}S}{1 - S} & \qquad E_2 = H_{11} + \frac{H_{12} - H_{11}S}{1 + S} \end{aligned}$$

6. Bestimmen der Wellenfunktionen

$$c_1(H_{11} - ES) + c_2(H_{12} - ES) = 0 \quad \text{mit } \lambda = \frac{c_2}{c_1}$$

$$\text{Zu } E_1: \quad H_{11} - H_{11} + \frac{H_{12} - H_{11}S}{1 - S} + \lambda \left(H_{12} - H_{11} + \frac{H_{12} - H_{11}S}{1 - S} \right) = 0$$

$$\lambda = -1 \qquad c_1 = -c_2$$

$$\begin{aligned} \text{Zu } E_2: \quad \lambda &= 1 \\ c_1 &= c_2 \end{aligned}$$

Mit Normierung:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \qquad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

VB-Theorie zweiatomiger Moleküle: H₂

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_1 + \Delta_2) - e^2 \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right)$$

Lösung z.B. mit Hilfe der Störungsrechnung: ungestörtes System sind die getrennten Atome:

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B2}} \longrightarrow \hat{H}' = -\frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}$$

Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen ist auch die andere Kombination der Elektronen möglich:

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} \quad \hat{H}'' = -\frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}$$

VB-Theorie zweiatomiger Moleküle: H₂

Eigenfunktionen für das ungestörte System: $\psi^0 = \phi_A(1) \cdot \phi_B(2)$

$$\psi^{0'} = \phi_B(1) \cdot \phi_A(2)$$

Gesamtwellenfunktion (wg. Ununterscheidbarkeit der Elektronen):

$$\psi_{\text{ges}}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_A(1) \cdot \phi_B(2) \pm \phi_B(1) \cdot \phi_A(2))$$

Für die Gesamtenergie gilt, da AO's an verschiedenen Kernen nicht orthogonal sind:

$$E' = - \frac{\int \psi_{\text{ges}}^0 \hat{H}' \psi_{\text{ges}}^0 d\tau}{\int \psi_{\text{ges}}^0 \psi_{\text{ges}}^0 d\tau}$$

(Für H' entweder H' oder H'' einsetzen, je nachdem, ob es auf ψ^0 oder $\psi^{0'}$ wirkt.)

Störungsrechnung

Idee: Tatsächlicher Zustand eines Systems läßt sich als (kleine) Störung eines (einfach) zu lösenden Zustands beschreiben.

Ungestörter Zustand: $\hat{H}^0 \psi^0 = E^0 \cdot \psi^0$

Operator des gestörten Zustands: $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$

Störoperator: \hat{H}'

Störenergie: $E' = \int \psi^0 \hat{H}' \psi^0$

Ansatz für die Eigenfunktion des gestörten Zustands: $\psi = \psi^0 + \sum_i c_i \cdot \psi_i^0$

Beispiel: H₂-Molekül:

