Ausarbeitung zum Theoretischen Seminar

Kovalente Molekübindungen 28.01.2015

Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Robin Stegmüller

Robin.Stegmueller@googlemail.com

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung **1**
1.1 Molekulare Bindungen 1
1.2 Beispiel: Das H_2^+-Ion 1
1.3 Bindender Zustand Φ_{AB}^+ 3
1.4 Antibindender Zustand Φ_{AB}^- 3

2 Zeitunabhängige Schrödingergleichung **5**
2.1 Darstellung im Raum 5
2.2 Hamiltonoperator $\hat{H}$ 6

3 Molekülorbital-Diagramm **9**

4 Schrödingergleichung für Moleküle und Hamiltonoperator $\hat{H}$ für Moleküle **10**

5 Zweiatomige Molekülorbitale mit mehreren Elektronen **11**

6 Quellen **13**

1 Einführung

1.1 Molekulare Bindungen

Moleküle sind ein System aus zwei oder mehr Atomen, welche durch Bindungen zusammengehalten werden. Dabei wird zwischen 4 verschiedenen Bindungen unterschieden:

- Ionische Bindung (z.B. Na-Cl): Durch stark unterschiedliche Elektronegativität der Bindungspartner wandert ein Ladungsträger vom einen Partner zum anderen, sodass beide Partner gegensätzlich geladen sind und sich anziehen.
- Van der Waals (z.B. Ar_2): Durch Influenz, welche durch zufällige Ladungsfluktuationen in der Elektronenhülle zustande kommt, polarisieren die Bindungspartner sich gegenseitig, sodass die Ladungsverschiebung synchron zueinander ist und eine attraktive Kraft wirkt.
- Wasserstoffbrückenbindung (z.B. H_2O): Die polaren Moleküle richten sich so aus, dass der positiv polarisierte Wasserstoff dem stark elektronegativen Bindungspartner eines anderen Molekül sehr nahe kommt und so eine attraktive Kraft zwischen beiden Molekülen wirkt.
- Kovalente Bindungen (z.B. H_2^+, H_2): Durch Überlagern der Orbitale der Valenzelektronen bilden sich Molekülorbitale aus. Auf diesen Molekülorbitalen teilen sich die Atomkerne gemeinsam die Elektronen. Die Energieniveaus dieser Molekülorbitale können energetisch über und unter den ursprünglichen Orbitalen der getrennten Atome liegen und in der Bilanz mehr Orbitale unter den ursprünglichen liegen binden die geteilten Elektronen die Atomkerne aneinander.

1.2 Beispiel: Das H_2^+-Ion

Das H_2^+-Ion ist das einfachste Beispiel für eine kovalente Bindung, da es sich um das System aus 2 Protonen und einem Elektron handelt. Aus zwei 1s-Atomorbitalen bildet sich ein σ1s-Molekülorbital, welches sich somit zwei Orbitalen mit konstanten Winkel-anteil $Y(\phi, \theta)$ =const. zusammen setzt. Dadurch hat es Symmetrieachse entlang der Molekülachse. Der Radialanteil kann mit $R(r_a, r_b) = c_a \cdot e^{-\frac{r_A}{a}} + c_b \cdot e^{-\frac{r_B}{a}}$ beschreiben werden. Dabei ist $r_{A,B}$ der Abstand zum jeweiligen Atomkern, $c_{a,b}$ die Linearkoeffizienten und a eine spezifische Atomkonstante.

Herangehensweise: Das Molekülorbital wird durch eine Überlagerung von Orbitalfunktionen durch eine Molekülorbitalfunktion Φ_{AB} modelliert. Dies wird durch

eine Linearkombination von zwei 1s-Wasserstoff Orbitalen bewerkstelligt:

$$\Phi_{AB} = A_0 \left[c_a \cdot \psi_0(r_A) + c_b \cdot \psi_0(r_B) \right] \tag{1.1}$$

Mit der Normierungskonstante A_0.

1.3 Bindender Zustand Φ^+_{AB}

Beim Beispiel des H_2^+-Ions sieht die Überlagerung der Ortswellenfunktion bei einem bindenden Zustand wie folgt aus:

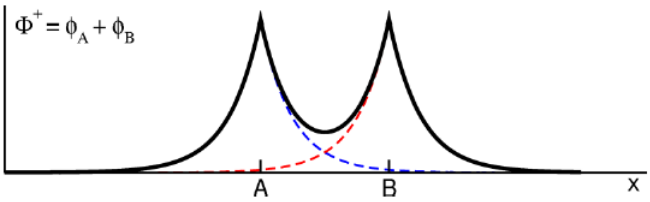

Abbildung 1: Additive Überlagerung von zwei 1s-Wasserstoff-Orbitalen

Abbildung1 zeigt die Überlagerung zweier Ortswellenfunktionen eines 1s- Wasserstoff Orbitals zweier Wasserstoffatome bei der Koordinate A und B. Die blaue Linie zeigt den rechten Ast der Ortswellenfunktionen vom Wasserstoffatom bei A und die rote Linie den linken Ast des Atoms bei B. Die schwarze Linie zeigt die überlagerte Gesamtfunktion. Der bindende Zustand zeichnet sich durch eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Phi^+_{AB}|^2$ zwischen den Atomkernen aus. Im Vergleich zum antibindenden Zustand hat er keinen Nulldurchgang zwischen den Atomkernen.

1.4 Antibindender Zustand Φ^-_{AB}

Beim Beispiel des H_2^+-Ions sieht die Überlagerung der Ortswellenfunktion bei einem antibindenden Zustand wie in Abbildung2 aus:

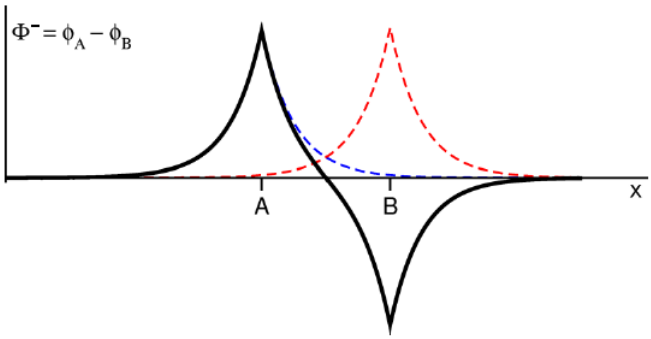

Abbildung 2: Subtraktive Überlagerung von zwei 1s-Wasserstoff-Orbitalen

Hier sind die ursprünglichen Orbitalfunktionen blau für Kern bei Koordinate A und rot für Kern bei Koordinate B. In diesem Fall werden sie jedoch subtraktiv

überlagert. Die resultierende Orbitalfunktion $|\Phi_{AB}^{-}|^2$ ist durch die schwarze Linie dargestellt. Sie zeichnet sich durch eine geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Phi_{AB}^{-}|^2$ zwischen den Atomkernen aus und besitzt einen Nulldurchgang zwischen den beiden Atomkernen. Diese subtraktive Überlagerung ist ein instabiler Zustand und führt zu einer Dissoziation des Moleküls.

2 Zeitunabhängige Schrödingergleichung

Die quantenmechanische Berechnung des Systems wird mit Hilfe der zeitunabhängigen Schrödingergleichung2.1 durchgeführt.

$$\hat{H}(R)\Phi^{\pm}_{AB}(R) = E^{\pm}(R)\Phi^{\pm}_{AB}(R) \tag{2.1}$$

Mit dem Abstand R zwischen den beiden Atomen, dem Hamiltonoperator $\hat{H}(R)$, der überlagerten Wellenfunktion $\Phi^{\pm}_{AB}(R)$ und der Energieeigenfunktion $E^{\pm}(R)$.

Dazu werden die Energiezustände von Elektronen in einem Molekülorbital gelöst. Dies erlaubt eine Beurteilung der Stärke der Bindung und eine schematische Darstellung in einem Molekülorbital-Diagramm.

2.1 Darstellung im Raum

Um die Schrödingergleichung zu lösen muss zunächst die Darstellung im Raum definiert werden. Dies ist in Abbildung3 dargestellt:

Darstellung des H_2^+-Ions im Raum:

- mit dem Vektor $\vec{r}$ auf das Elektron
- mit dem Vektor $\vec{R}_{A,B}$ auf die Nuklei
- mit dem Abstand $r_{A,B} = |\vec{r} - \vec{R}_{A,B}|$ zwischen den Nuklei$_{A,B}$ und dem Elektron
- und dem Abstand $R = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ zwischen den Nuklei

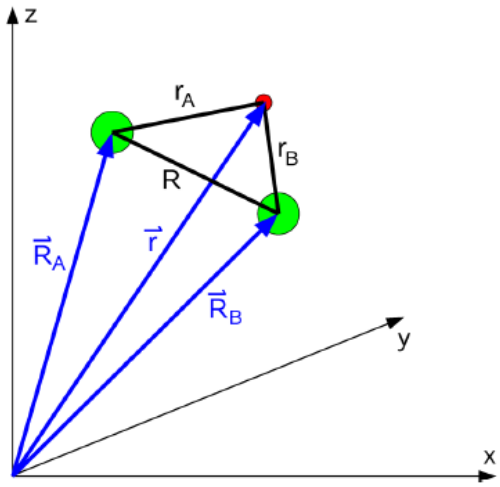

Abbildung 3: Darstellung im Raum

2.2 Hamiltonoperator $\hat{H}$

Um die zeitunabhängigen Schrödingergleichung zu lösen muss der Hamiltonoperator $\hat{H}$ die kinetische Energie des Elektrons und die Coulombwechselwirkung zwischen dem Elektron und den Kernen und zwischen den Kernen untereinander berücksichtigt werden. Da es beim H_2^+-Ion nur ein Elektron gibt Der Hamiltonoperator $\hat{H}$ des H_2^+-Ions sieht wie folgt aus:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \tag{2.2}$$

mit dem Nabla-Operator ∇, dem reduzierte Plancksche Wirkungsquantum $\hbar$, der Masse eines Elektrons m, der Elementarladung e, der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 und den zuvor definierten Abständen r_A,r_B und R.

Löst man mit Hilfe des Hamiltonoperator $\hat{H}$ die Schrödingergleichung, so erhält man die vom Abstand der Kerne R abhängige Energieeigenfunktion $E(R)$. Der Anteil $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$ kann hier zunächst bei der Rechnung ausgelassen werden. Die quantenmechanische Berechnung des Hamiltonoperator $\hat{H}$ erfolgt nun über die Berechnung des Erwartungswertes. Um die Energieeigenfunktion zu erhalten muss noch normiert werden.

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \Psi_{A,B} | \hat{H} | \Psi_{A,B} \rangle \rightarrow E = \frac{\langle \Psi_{A,B} | \hat{H} | \Psi_{A,B} \rangle}{\langle \Psi_{A,B} | \Psi_{A,B} \rangle} \tag{2.3}$$

Im Folgenden wird mit Hilfe des Variationsverfahrens die Berechnung der Energieeigenfunktion skizziert. Verwendet man den Hamiltonoperator $\hat{H}$ wie in Formel2.2 beschrieben mit dem zuvor gezeigten Ansatz1.1, so ergibt sich daraus:

$$\begin{aligned}
&\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}\right) c_a \psi_0(r_A) \\
+&\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}\right) c_b \psi_0(r_B) \\
=&E\left[c_a \psi_0(r_A) + c_b \psi_0(r_B)\right]
\end{aligned}$$

Hier wurde der Hamiltonoperator $\hat{H}$ für beide Kerne aufgeteilt. Da die Energieeigenwerte für die Kerne jeweils gleich sein müssen, wird die Gleichung zunächst wie folgt umgeformt.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A}\right) c_a \psi_0(r_A) = E^0 = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}\right) c_b \psi_0(r_B)$$

Nun werden Energieeigenwerte als E^0 zusammen gefasst womit sich die zu variierende Gleichung ergibt:

$$\left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}\right) c_a\psi_0(r_A) + \left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A}\right) c_a\psi_0(r_B) = 0$$

Im nächsten Schritt wird einmal mit $\psi_0(r_A)$ multipliziert:

$$\psi_A\left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}\right) c_a\psi_A + \psi_A\left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A}\right) c_a\psi_B = 0$$

und $\psi_0(r_B)$:

$$\psi_B\left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}\right) c_a\psi_A + \psi_B\left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A}\right) c_a\psi_B = 0$$

Um das Gleichungssystem zu lösen muss über den gesamten Raum integriert werden. Die einzelnen Integrale werden dabei wie folgt zusammen gefasst:

$$\int \psi_0(r_A)\psi_0(r_B)dV = S$$
$$\int \psi_0(r_A)\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}\right)\psi_0(r_A)dV = C$$
$$\int \psi_0(r_A)\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A}\right)\psi_0(r_B)dV = D$$

Im folgenden wird $E^0 - E$ mit ΔE zusammen gefasst, sodass sich folgendes vereinfachtes Gleichungssystem ergibt:

$$(\Delta E + C)c_a + (\Delta ES + D)c_b = 0$$
$$(\Delta ES + D)c_a + (\Delta E + C)c_b = 0$$

Dieses Gleichungssystem ist gelöst wenn die Determinante verschwindet, also null wird.

$$(\Delta E + C)^2 - (\Delta ES + D)^2 = 0$$
$$\rightarrow(\Delta E + C) = \pm(\Delta ES + D)$$

Damit ergibt sich für die Koeffizienten: $c_a = \pm c_b$. Damit sind die Energieeigenwerte für die normierte Gesamtwellenfunktionen $\Psi^{\pm}_{A,B} = A\left[\psi_0(r_A) \pm \psi_0(r_B)\right]$:

- Symmetrische Wellenfunktion $\Psi^{+}_{A,B}$: $E = E^0 + \frac{C+D}{1+S}$
- Antisymmetrische Wellenfunktion $\Psi^{-}_{A,B}$: $E = E^0 + \frac{C-D}{1-S}$

Wird nun wieder die Coulombwechselwirkung zwischen den Kernen dazugenommen so ergibt sich für die von R abhängige Bindungsenergie:

$$E_{Bindung} = \frac{C \pm D}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \tag{2.4}$$

Mit den Lösungen der Integrale ergibt sich für die Energieeigenfunktion des H_2^+-Ions im bindenden Zustand:

$$E^+(R) = \frac{-\hbar}{2m}\left(-1 + \frac{2}{R}\left\{\frac{(1-(2/3)R^2)e^{-R} + (1+R)e^{-2R}}{1+(1+R+(1/3)R^2)e^{-R}}\right\}\right)$$

Und die die Energieeigenfunktion des H_2^+-Ions im antibindenden Zustand:

$$E^-(R) = \frac{-\hbar}{2m}\left(-1 + \frac{2}{R}\left\{\frac{(-1+(2/3)R^2)e^{-R} + (1+R)e^{-2R}}{1-(1+R+(1/R)R^2)e^{-R}}\right\}\right)$$

Die beiden Funktionen sind in folgender Abbildung4 dargestellt:

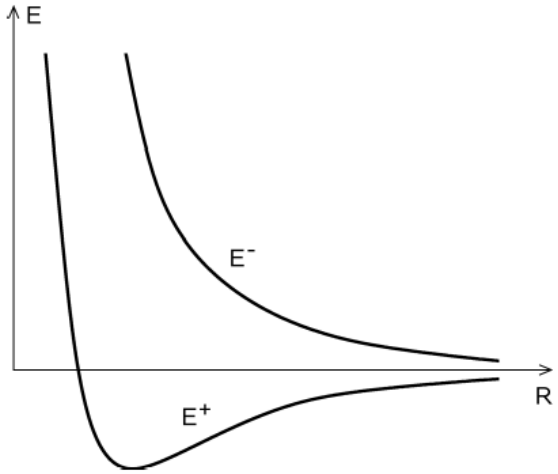

Abbildung 4: Energieverlauf von H_2^+ des bindenden und antibindenden Zustands

Der stabile Zustand E^+ fällt monoton ab bis er ein Minimum erreicht. Dieses Minimum ist der stabile Zustand, da hier die Energie des Systems minimiert ist. Der instabile E^- jedoch weist einen streng monoton fallenden Kurvenverlauf auf. Das Bestreben des Systems, seine Energie zu minimieren, resultiert in einem stetig größer werdendem Abstand R und das Molekül dissoziiert.

3 Molekülorbital-Diagramm

Um die Bindung eines Moleküls zu charakterisieren, werden die Orbitale energetischen Niveaus zugeordnet und der Zustand der Bindungspartner vor und nach der Bindung dargestellt. Nach der Bindung handelt es sich um Molekülorbitale, welche bei einer Symmetrie zur Molekülachse mit σ- und bei nicht konstantem Winkelanteil mit π- gekennzeichnet werden. Die antibindenden Zustände, deren Niveau höher als das Niveau der ursprünglichen Niveaus der isolierten Bindungspartner liegt, ist durch einen * gekennzeichnet. Dies ist in Abbildung5 dargestellt:

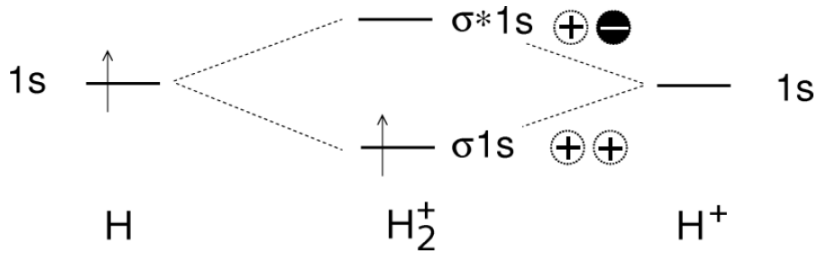

Abbildung 5: H_2^+ Molekülorbital Diagramm (*molecular orbital (MO) diagram*) Außen: Zustände der Bindungspartner bei unendlichem Abstand R zwischen den Atomkernen Innen: Zustand bei dem das Systempotential das Minimum erreicht Mitte: bindendes Orbital(σ1s) und antibindendes Orbital(σ*1s)

Diese Energieniveaus werden durch das Lösen der Schrödingergleichung berechnet. Im nächsten Abschnitt ist kurz skizziert, wie sich der Hamiltonoperator $\hat{H}$ für komplexere Moleküle verändert.

4 Schrödingergleichung für Moleküle und Hamiltonoperator $\hat{H}$ für Moleküle

Um das Problem mit mehreren Elektronen und Kernen zu lösen muss die zeitunabhängige Schrödingergleichung2.1 mit einem angepassten Hamiltonoperator $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ für eine Gesamtwellenfunktion $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ gelöst werden. Damit wird der Hamiltonoperator $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ von den Koordinaten der Elektronen $\vec{r}$ und den Koordinaten der Kerne $\vec{R}$. Damit sieht die Schrödingergleichung wie folgt aus:

$$\hat{H}(r, R)\Psi(r, R) = E(R))\Psi(r, R) \tag{4.1}$$

Ein weiterer Schritt ist die Modellierung der Gesamtwellenfunktion $\Psi(r, R)$ als eine überlagerte Wellenfunktion von n Molekülorbitalen $\psi_i(r)$ für jedes der n Elektronen mit dem *Hartree-Produkt*:

$$\Psi(r, R) = \psi_1(r)\psi_2(r)\psi_3(r)...\psi_n(r) \tag{4.2}$$

Im nächsten Schritt muss der Hamiltonoperator $\hat{H}(r, R)$ angepasst werden. Entscheidend für die Berechnungen komplexerer Moleküle ist, dass auf alle Wechselwirkungen eingegangen wird. Der Hamiltonoperator $\hat{H}(r, R)$ wird deshalb deutlich umfangreicher, da er die kinetische Energie aller Elektronen $\hat{T}(\vec{r})$, die Wechselwirkungspotentiale aller Elektronen untereinander $\hat{V}_{ee}(\vec{R})$, die Wechselwirkungspotentiale aller Elektronen mit allen Kernen $\hat{V}_{ne}(\vec{r}, \vec{R})$ und die Wechselwirkungspotentiale aller Kerne untereinander $\hat{V}_{nn}(\vec{r})$. Ausgeschrieben sieht der Hamiltonoperator $\hat{H}(r, R)$ wie folgt aus:

$$\begin{aligned}\hat{H}(r, R) = &- \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=0}^{n}\nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{J>I=1}^{N}\frac{Z_I}{|R_I - R_I|} \\ &- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{I=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{j>i=1}^{n}\frac{1}{|r_i - r_j|}\end{aligned}$$

5 Zweiatomige Molekülorbitale mit mehreren Elektronen

Um die chemischen Eigenschaften der Elektronenhülle auf quantenmechanischer Ebene zu erklären betrachten man zunächst die Lewis-Schreibweise an einem N_2- und O_2-Molekül, bei der angenommen wird, dass sich genau soviele Elektronen mit denen des Bindungspartners paaren, bis die Schale vollständig mit eigenen und gemeinsamen Elektronen gefüllt ist. Dies ist in Abbildung6 dargestellt:

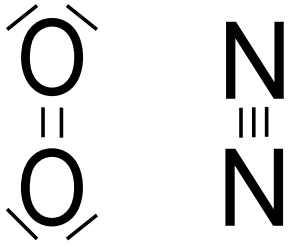

Abbildung 6: N_2- und O_2-Molekül in der Lewis-Schreibweise

Tatsächlich halten sich alle Elektronen der offenen Schale auf dem gemeinsamen Molekülorbital auf. Betrachtet man das Molekülorbital-Diagramm für die beiden Moleküle, so erkennt man, dass sich das Prinzip nach Lewis mit der mit Nettoanzahl bindender Elektronenpaare übereinstimmt und somit eine korrekte Vereinfachung ist.

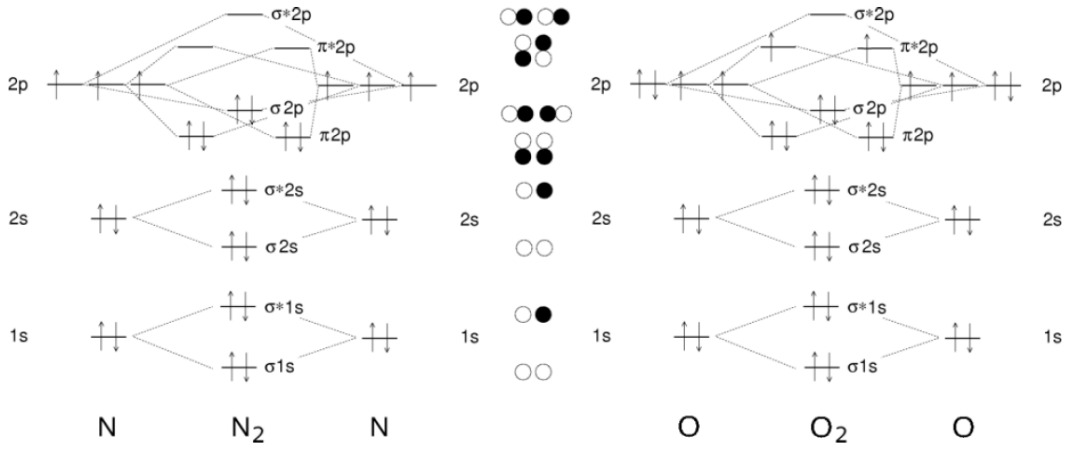

Abbildung 7: Molekülorbital-Diagramm für N_2- und O_2

Betrachtet man das Diagramm in Abbildung7, so erkennt man das die 1s- und 2s-Schale vollständig abgeschlossen ist. Die 2p-Schale hingegen fasst bis zu 6 Elektronen, bei der im Falle von Stickstoff 3 Elektronen vorhanden sind und im Falle von Sauerstoff 4. Im gebundenen Zustand (Mitte) spaltet sich das Molekülorbital auf die doppelte Anzahl auf. Wobei es 3 bindende Orbitale und 3 antibindende gibt, welche je zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin beherbergen können. Im Falle von Stickstoff verteilen sich alle 6 Elektronen auf die 3 bindenden Zustände, während im Falle von Sauerstoff 8 Elektronen auf 3 bindende und einen antibindenden Zustand fallen. Für den Grad der Bindung ist Anzahl der bindenden Paare minus der Anzahl der antibindenden Paare entscheidend, sodass gilt:

$$b = \frac{n - n*}{2} \tag{5.1}$$

Womit der Grad der Bindung beim N_2-Molekül b =3 ist und beim O_2-Molekül b =2 und damit beschreibt die Schreibweise nach Lewis zutreffend den Grad der Bindung. Betrachtet man das Molekülorbital-Diagramm, so erkennt man, dass es einen Unterschied zwischen dem σ2p-Orbital und dem π2p-Orbital gibt. Bei leichteren Atomen lässt sich dies damit erklären, dass beim σ-Orbital die Symmetrie entlang der Molekülachse ist und eine Überlappung der Orbitale nur über jeweils eine Hälfte der ursprünglichen 2p-Orbitale stattfindet. Das Energieniveau ist damit weniger günstig wie beim π2p-Orbital und liegt darüber. Denn beim π2p-Orbital überlappen beide Hälften der ursprünglichen Orbitale und somit ist das Orbital energetisch günstiger und liegt darunter. Dies ist in Abbildung8 nochmals verdeutlicht:

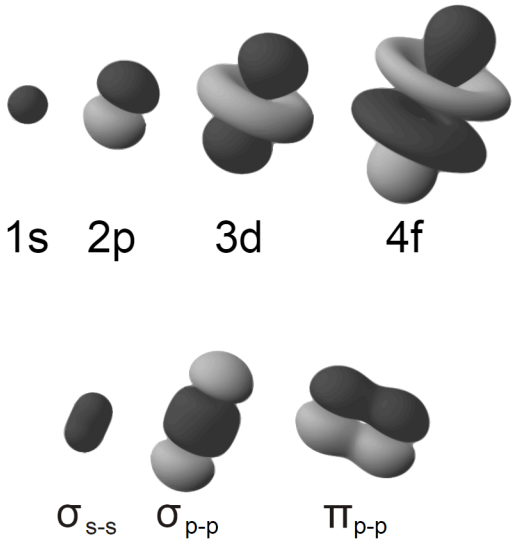

Abbildung 8: Unterschiedliche σ- und π-Molekülorbitale

Bei den antibindenden Zuständen kehrt sich diese Lage jedoch um, hier überlappt das π^*-Molekülorbital in beiden Hälften antibindend, allerdings ist hier auch die bindende Hälften deutlich näher, weshalb das σ^*-Molekülorbital über dem π^*-Molekülorbital liegt.

6 Quellen

- Literatur: Fields, Waves, and Matter März 2011, Dr. Nikos L. Doltsinis
- Literatur: Bio- and Nanomaterials in the Virtual Lab Prof. Dr. Nikos L. Doltsinis Dezember 2013
- Literatur: Molekülphysik und Quantenchemie Haken, Wolf: 5. Auflage 2005
- Abbildungen 1,2,3,4,5,7: Fields, Waves, and Matter März 2011, Dr. Nikos L. Doltsinis
- Abbildung6: selbst erstellt
- Abbildung8: `http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/11/Electron_orbitals.svg`