

§2 Elektronische Zustände & Heitler–London Näherung

Die Analyse der chemischen Bindung als quantenmechanischer Effekte beginnt mit HEITLER & LONDON*. Da man die SCHRÖDINGERGleichung für zwei Elektronen des Wasserstoffmoleküls H_2

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V \right] \psi = E \psi \quad (1)$$

nicht lösen kann mit einem komplizierten Potential, bestehend aus 6 Beiträgen zwischen den beiden Elektronen 1 und 2 und den Kernen A und B im Abstand R

$$V = \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (1a)$$

ist der Ausgangspunkt ein Produktansatz

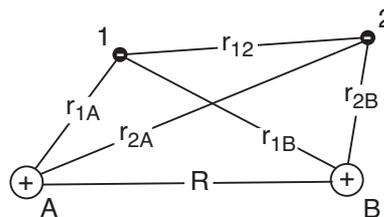
$$\psi = \varphi_A(r_1) \cdot \varphi_B(r_2), \quad (2)$$

der für große Abstände der beiden Wasserstoffatome R im Grundzustand

$$\varphi_A(r_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r_{1A}/a} \quad \text{und} \quad \varphi_B(r_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r_{2B}/a}. \quad (2a)$$

richtig ist. Denn für große Abstände hat man zwei isolierte H–Atome mit diesen Wellenfunktionen.

Verringert man den Abstand, dann beginnen die Wellenfunktionen des Grundzustandes der beiden H–Atome zu *überlappen*. Das bedeutet, daß das Elektron 2, das zum Kern B gehört auch unter den Einfluß des Kerns A kommt und natürlich auch umgekehrt. In ersten Ordnung Störungstheorie schätzt man diesen Einfluß ab, wobei alle Wechselwirkungsterme, bis auf die zwei, die bereits bei den isolierten Atomen berücksichtigt sind, zu W zusammengefaßt sind. Es ist also mit



Bezeichnungen der sechs Wechselwirkungen.

$$W = \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (1b)$$

in erster Ordnung die Korrektur K zur Energie

$$K = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \varphi_A(r_1) \varphi_A(r_1) W \varphi_B(r_2) \varphi_B(r_2). \quad (3a)$$

Der Ansatz (2) für die Wellenfunktion des H_2 –Moleküls ist jedoch nicht komplett, es fehlt der *Austauschterm*. Für die Spinzustände mit Gesamtspin 0 und mit Spin 1 muß man die Wellenfunktion symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Koordinaten wählen

$$\psi_s = N_s [\varphi_A(r_1) \cdot \varphi_B(r_2) + \varphi_A(r_2) \cdot \varphi_B(r_1)] \quad (4a)$$

$$\psi_a = N_a [\varphi_A(r_1) \cdot \varphi_B(r_2) - \varphi_A(r_2) \cdot \varphi_B(r_1)], \quad (4b)$$

denn die zugehörigen Spinfunktionen sind antisymmetrisch für $S = 0$ und symmetrisch für $S = 1$.

* W. Heitler und F. London, Zeits. f. Physik 44, 455 (1927).

Falls die Distanz R zwischen den beiden Wasserstoffatomen schrumpft, muß man dies auch bei der Normierung berücksichtigen. Sowohl beim Überlapp als bei der Korrektur zur Elektrostatik bekommt man zusätzliche "Austauschterme"

$$S = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \varphi_A(r_1) \varphi_B(r_2) \cdot \varphi_A(r_2) \varphi_B(r_1) \quad (3b)$$

$$J = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \varphi_A(r_1) \varphi_B(r_2) W \varphi_A(r_2) \varphi_B(r_1) . \quad (3c)$$

Die Normierung der Wellenfunktionen (4a) und (4b) sind damit

$$N_s = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} \quad \text{und} \quad N_a = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} . \quad (4c)$$

Für die Energie des H_2 -Moleküls ergibt sich entsprechend

$$E_s = 2E_H + \frac{K+J}{1+S} \quad \text{und} \quad E_a = 2E_H + \frac{K-J}{1-S} . \quad (5)$$

Für große R sind J und S Null, weil die Wellenfunktionen keinen Überlapp haben. Aber auch K verschwindet, weil die elektrostatischen Beiträge W von Gl.(1b) sich gegenseitig wegheben, denn die Ladungsverteilung der isolierten Wasserstoffatome ist sphärisch symmetrisch. Für beide Fälle bleiben dann nur noch die Grundzustandsenergien E_H der beiden Wasserstoffatome übrig. Für den anderen Grenzfall dominiert die Abstoßung der Atomkerne, d.h. $\lim_{R \rightarrow 0} W = e^2/R$.

Für mittlere Abstände ist J negativ. Die Ursache hierfür ist, daß (mit einer Umschreibung dieses Integrals (3c) auf die folgende Form ist es besser sichtbar)

$$J = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \varphi_A(r_1) \varphi_B(r_1) W \varphi_A(r_2) \varphi_B(r_2) \quad (3c)$$

die "Dichte" $\varphi_A(r_2) \varphi_B(r_2)$ in der Nähe der Kerne groß wird, wenn deren Abständen auf 1 \AA oder kleiner schrumpfen, so daß der Anteil $-e^2/r_{2A}$ von W z.B. einen beträchtlichen negativen Beitrag liefern kann. Letzlich müßte man die einzelnen Beiträge alle ausrechnen, was hier nicht geschehen soll, denn alle Integrale sind zwar analytisch bestimmbar, aber nur mit technischem Aufwand.

Es ist jedenfalls dieser quantenmechanische Effekt, so ähnlich wie der Austauschterm bei den HARTREE-FOCK Gleichungen, der die Bindung im H_2 -Molekül erzeugt. Für die Tripletwellenfunktion mit $S = 1$ kommt es auf Grund der Antisymmetrie der Wellenfunktion ψ_a zu keiner Bindung wie in Gleichungen (5) zu sehen ist. Das negative Vorzeichen von J in E_a verhindert dies*.

Die Störungsrechnung nach W kann man als Variationsverfahren *optimieren*, indem man den BOHRschen Radius für die Funktionen in (2a) anpasst. Man erhält damit eine Bindungsenergie von 3,14 eV verglichen mit dem experimentellen Wert von 4,70 eV. Genaue Variationsrechnungen sind von JAMES & COOLIDGE gemacht worden, die mit den experimentellen Daten übereinstimmen (J. Chem. Phys. 1, 825 (1933) & 3, 129 (1935)). Der Ansatz ist ähnlich wie bei den Rechnungen von HYLLERAAS für das H^- -Ion.

* Für mehr Details siehe: G. Herzberg, Molecular Spectra & Molecular Structure, Spectra of Diatomic Molecules, → Stability of Molecular Electronic States.