

Mitschrieb zur im Sommersemester 2010 gehaltenen Vorlesung

# Theorie der chemischen Bindung

Prof. Dr. W. M. Klopper      Matthias Ernst\*

Stand: 13. April 2011

\*Das vorliegende Skript basiert auf der Vorlesung, die der Bearbeiter (zweitgenannt) bei Professor Klopper im Sommersemester 2010 gehört hat. Es soll nur als Richtlinie vorlesungs- oder lernbegleitend dienen und kann den Besuch der Vorlesung in keiner Weise ersetzen!

Zur Ausarbeitung wurden neben dem Skript von Prof. Klopper auch Aufzeichnungen von Anna Hehn und Melanie Müller verwendet - vielen Dank für die Bereitstellung der Materialien. Alle Fehler gehen jedoch selbstverständlich auf den Bearbeiter zurück, der sich über Benachrichtigung an Matthias.Ernst2 (at) student.kit.edu sehr freuen würde.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Grundlagen der Quantenmechanik</b>	<b>3</b>
1.1	Einführung . . . . .	3
1.2	Postulate der Quantenmechanik . . . . .	4
1.2.1	Die Wellenfunktion $\Psi$ . . . . .	4
1.2.2	Operatoren . . . . .	4
1.2.3	Die Schrödingergleichung . . . . .	5
1.2.4	Messung einer Observablen . . . . .	6
1.2.5	Erwartungswerte . . . . .	6
1.2.6	Bemerkungen . . . . .	7

# 1 Grundlagen der Quantenmechanik

## 1.1 Einführung

Die klassische Mechanik kann die Existenz von stabilen Atomen und Molekülen nicht erklären. Beispielsweise wäre ein Wasserstoffatom als Proton mit umkreisendem Elektron analog einem Pla-

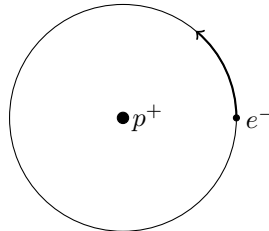


Abbildung 1: Klassisches Wasserstoffatom - ein Elektron bewegt sich kreisförmig um ein Proton

neten um die Sonne ein oszillierender Dipol und würde aufgrund der bewegten Ladung Energie abstrahlen. Dieses System würde daher innerhalb von  $10^{-8}$  s in sich zusammenfallen. Wir brauchen also die *Quantenmechanik*, um Atome und Moleküle korrekt beschreiben zu können. Drei wichtige frühe Werke der Quantenmechanik in Bezug auf chemische Bindung seien hier genannt:

1926: Die Schrödinger-Gleichung wird publiziert

E. Schrödinger, Ann. Physik 79, 361 (1926).

1927: Anwendung der Quantenmechanik auf die chemische Bindung im  $H_2$ -Molekül

W. Heitler und F. London, Z. Physik 44, 455 (1927).

1933: Sehr genaue Berechnung des  $H_2$ -Moleküls

H. M. James und A. S. Coolidge, J. Chem. Phys. 1, 825 (1933).

Durch Anwendung der Quantenmechanik auf die Chemie und deren Fragestellungen haben sich zwei Hauptzweige entwickelt, die in Abb. 2 schematisch dargestellt sind. Einerseits (und in den letzten Jahren zunehmend im Vordergrund) sind numerische Berechnungen unter Verwendung von Computern, die genaue Berechnungen der molekularen Struktur und z.B. von Spektren ermöglichen. Andererseits wurden qualitative Modelle entwickelt, die auch ohne aufwendige Rechnungen Vorhersagen erlauben sollten. Solche Modelle werden im Laufe dieser Vorlesung vorgestellt und erläutert.

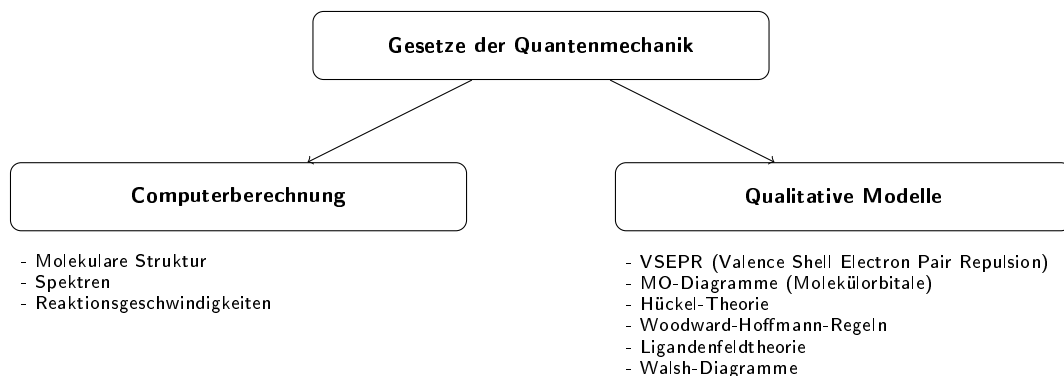


Abbildung 2: Entwicklungszweige bei Anwendung der Quantenmechanik auf die Chemie

## 1.2 Postulate der Quantenmechanik

### 1.2.1 Die Wellenfunktion $\Psi$

Ein quantenmechanisches System wird vollständig durch die Wellenfunktion  $\Psi$  beschrieben.  $\Psi$  ist dabei eine Funktion der Koordinaten aller  $n$  Teilchen im System sowie der Zeit:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, z_n, t) \equiv \Psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

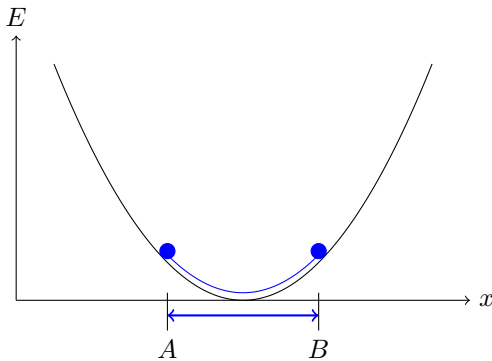
$\Psi$  darf komplex sein, dann ist  $\Psi^*$  die komplex konjugierte Wellenfunktion (formal wird hierbei die Ersetzung  $i \rightarrow -i$  durchgeführt). Mathematisch geschrieben gilt  $\Psi(\vec{r}, t) \in \mathbb{C}$ ,  $\vec{r} \in \mathbb{R}^{3n}$  und  $t \in \mathbb{R}$ . Die Wellenfunktion  $\Psi$  enthält alle Information über das System.

#### Bornsche Interpretation der Wellenfunktion:

Das Betragsbetrug  $\Psi^*\Psi$  ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte. Dann ist

$$\Psi^*\Psi d\tau = \Psi^*\Psi dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_n dy_n dz_n \quad (2)$$

die Wahrscheinlichkeit, das durch die Wellenfunktion  $\Psi$  beschriebene Teilchen 1 im Raumbereich zwischen  $x_1$  und  $x_1 + dx_1$ ,  $y_1$  und  $y_1 + dy_1$ ,  $z_1$  und  $z_1 + dz_1$ , Teilchen 2 zwischen  $x_2$  und  $x_2 + dx_2$ ,  $y_2$  und  $y_2 + dy_2$ ,  $z_2$  und  $z_2 + dz_2$ , etc. zu finden.



Zur Veranschaulichung zeigt die nebenstehende Grafik den eindimensionalen Fall. Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Intervall zwischen  $A$  und  $B$  zu finden, ist  $\int_A^B \Psi^*\Psi dx = w$

Analog zu  $\int_A^B \Psi^*\Psi dx = w$  (Zahl) ist auch  $\Psi^*\Psi d\tau$  eine Wahrscheinlichkeit, das System im betrachteten Volumen vorzufinden und damit eine dimensionslose Größe. Aufgrund der Integration über das Volumen  $d\tau$  hat  $\Psi^*\Psi$  die Dimension  $(\text{Volumen})^{-1}$  und ist somit eine Wahrscheinlichkeitsdichte.

Die Bornsche Interpretation des Betragsquadrats Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsdichte ist dann sinnvoll, wenn für jedes  $t$  folgende *Normierungsbedingung* erfüllt ist:

$$\int_{\text{Raum}} \Psi^*\Psi d\tau = 1 \quad (3)$$

Die Wahrscheinlichkeit, das System im gesamten Raum vorzufinden, ist gleich 1, anschaulich muss das betrachtete System also *irgendwo* sein. Um dies zu gewährleisten, muss die Wellenfunktion quadratintegrierbar sein (also  $\Psi \in \mathbb{H}$ , Element des Hilbert-Raums) und es muss ein Skalarprodukt definiert sein gemäß

$$\langle f|g \rangle = \int f^*(\vec{r})g(\vec{r})d\tau = \int dx_1 \int dy_1 \int dz_1 \dots \int dz_n f^*(\vec{r})g(\vec{r}) \quad (4)$$

Schließlich muss  $\Psi$  stetig sein und eine stetige 1. Ableitung aufweisen.

### 1.2.2 Operatoren

Für jede physikalische Größe bzw. Observable  $F$  existiert ein *hermitescher* Operator  $\hat{F}$ . Dieser ist nur über seine Wirkung auf eine Funktion  $f$  gemäß  $\hat{F}f = g$  definiert. Die Analogie zwischen

	klassisch	quantenmechanisch
Ort	$x, y, z$	$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ mit $\hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z$
Impuls	$p_x, p_y, p_z$	$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$
Drehimpuls	$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$	$\hat{l} = \vec{r} \times \hat{p}$ , z. B. $\hat{l}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
Potentielle Energie	$V$	$\hat{V} = V$
Kinetische Energie	$T = \frac{p^2}{2m}$	$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$

Tabelle 1: Operatoren und Observablen (in der Ortsdarstellung)

klassischen Observablen und quantenmechanischen Operatoren ist in Tabelle 1 dargestellt. Ein quantenmechanischer Operator  $\hat{B}$  bildet die Wellenfunktion auf eine andere Funktion ab:

$$\hat{B}\Psi = \Psi' \quad (5)$$

Im Allgemeinen ist dabei  $\Psi' \neq \Psi$ . Wenn  $\Psi'$  jedoch ein Vielfaches von  $\Psi$  ist, dann ist  $\Psi$  eine Eigenfunktion des Operators  $\hat{B}$ , die die folgende Eigenwertgleichung erfüllt:

$$\hat{B}\Psi = b\Psi \quad (6)$$

Hier ist  $b$  der Eigenwert zur Funktion  $\Psi$  des Operators  $\hat{B}$ . Auch die Schrödingergleichung  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , die im nächsten Abschnitt eingeführt wird, ist eine Eigenwertgleichung.

### Einige Rechenregeln für und Eigenschaften von Operatoren:

- Summe:  $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$ , also  $\hat{C}f = (\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f$
- Produkt:  $\hat{C} = \hat{A} \cdot \hat{B}$ , also  $\hat{C}f = (\hat{A}\hat{B})f = \hat{A}(\hat{B}f)$   
*Achtung:* Das Kommutativgesetz gilt im Allgemeinen nicht, es ist also nicht immer  $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ ! Es ist beispielsweise  $xy = yx$ , aber  $x\hat{p}_x \neq \hat{p}_xx$ .
- Kommutator:  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$  wird als Kommutator bezeichnet. Ist dieser = 0, dann können die beiden Operatoren vertauscht werden, ohne dass sich das Ergebnis ändert, ansonsten ist das Ergebnis des Kommutators zu berücksichtigen. Im obigen Beispiel ist  $[x, \hat{p}_x] \neq 0$ .
- Hermitescher Operator:  $\hat{A}^\dagger$  heißt hermitesch adjungierter Operator zu  $\hat{A}$  und ist definiert durch  $\langle f | \hat{A}g \rangle = \langle \hat{A}^\dagger f | g \rangle$ . Gilt außerdem  $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ , dann wird  $\hat{A}$  als selbstadjungiert oder hermitesch bezeichnet.

### 1.2.3 Die Schrödingergleichung

Die Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r}, t)$  muss der Schrödingergleichung genügen, die lautet

$$\hat{H}(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (7)$$

Die Schrödingergleichung kann nicht „hergeleitet“ oder „bewiesen“ werden, man kann sie lediglich aus Analogieschlüssen zur klassischen Mechanik motivieren. In der klassischen Physik wird die

Hamiltonfunktion  $H = T + V$  verwendet, die in der Quantenmechanik in den Hamilton-Operator  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  übergeht. Dabei ist  $\hat{T}$  der Operator der kinetischen,  $\hat{V}$  der Operator der potentiellen Energie, wobei die klassischen Größen gemäß den oben genannten Vorschriften durch die korrespondierenden Operatoren ersetzt werden.

Sei  $\hat{H}(\vec{r}, t)$  keine Funktion der Zeit:  $\hat{H}(\vec{r}, t) \equiv \hat{H}(\vec{r})$ . Dann ist die Schrödingergleichung mit dem Ansatz  $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$  separabel:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) &= \psi(\vec{r}) \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) \right] \\ \hat{H}(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) &= \left[ \hat{H}(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \right] \phi(t) \end{aligned} \quad (8)$$

Dies ergibt die separierten Schrödingergleichungen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = E\phi(t) \quad (9)$$

$$\boxed{\hat{H}(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})} \quad (10)$$

Die letzte Gleichung ist die wichtige zeitunabhängige Schrödingergleichung, eine Eigenwertgleichung für den Hamiltonoperator. Die Lösung der zeitabhängigen Funktion  $\phi(t)$  ist  $\phi(t) = e^{\frac{E}{i\hbar}t}$ , wobei mit  $\phi^*(t) = e^{-\frac{E}{i\hbar}t}$  gilt:  $\phi^*(t)\phi(t) = 1$ . Außerdem gilt

$$\Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t) = [\psi(\vec{r})\phi(t)]^* \psi(\vec{r})\phi(t) = \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) \quad (11)$$

Dies bedeutet, die Wahrscheinlichkeitsdichte hängt nicht von Zeit ab, es handelt sich also um *stationäre Zustände*. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung  $\hat{H}(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$  für gebundene Zustände wie Atome oder Moleküle ist nur lösbar für bestimmte Werte von  $E = E_0, E_1, E_2, \dots$  mit den Eigenfunktionen  $\psi_0(\vec{r}), \psi_1(\vec{r}), \dots$  wobei  $\psi_0(\vec{r})$  den Grundzustand des Systems darstellt. Die Lösungen der zeitabhängigen Gleichung 9 sind nicht quantisiert.

#### 1.2.4 Messung einer Observablen

Eine einzige Messung einer Observablen liefert als Ergebnis einen Eigenwert des entsprechenden Operators, das System wird anschließend durch den zugehörigen Eigenzustand beschrieben. Wir können allerdings nicht vorhersagen, welchen Eigenwert wir messen werden, es sei denn, der Zustand des Systems wird bereits vor der Messung durch eine Eigenfunktion des betreffenden Operators beschrieben (z.B. durch eine vorhergehende Messung).

#### 1.2.5 Erwartungswerte

Unter einem *Erwartungswert* versteht man den Mittelwert von vielen Messungen an einem Ensemble identischer Systeme. Die Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r})$  sei *normiert*:

$$\langle \psi(\vec{r}) | \psi(\vec{r}) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) d\tau = 1 \quad (12)$$

Damit gilt für den Erwartungswert  $\bar{B}$  der Observablen B:

$$\bar{B} = \langle \psi(\vec{r}) | \hat{B} | \psi(\vec{r}) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \hat{B} \psi(\vec{r}) d\tau \quad (13)$$

Mit der zeitunabhängigen Schrödingergleichung 10 gilt

$$\underbrace{\bar{H} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}_{\text{Erwartungswert}} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \hat{H}(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\tau = E \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\tau}_1 = E \quad (14)$$

Der Eigenwert  $E$  beschreibt also die Energie  $\bar{E}$  des Systems.

### 1.2.6 Bemerkungen

#### Basisentwicklung

Oft wird folgender Satz verwendet: Alle Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators bilden eine *vollständige* Basis,

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(\vec{r}). \quad (15)$$

In diesen Eigenfunktionen kann also jede beliebige Funktion entwickelt werden.

Achtung: Eine vollständige Basis (eines unendlich großen Raumes) ist unendlich groß, allerdings ist nicht jede unendlich große Basis notwendigerweise auch vollständig. Beispielsweise bilden die Eigenfunktionen des H-Atoms  $\Psi_{nlm}(\vec{r})$  keine vollständige Basis, obwohl es unendlich viele sind: es fehlt das Kontinuum für ungebundene Zustände. In der Praxis verwendet man meist endliche Basen, also  $f(x) \approx \sum_{n=0}^{10} c_n \Psi_n(x)$ .

Als Beispiel sind in Abbildung 3 die ersten drei Eigenzustände des harmonischen Oszillators dar-

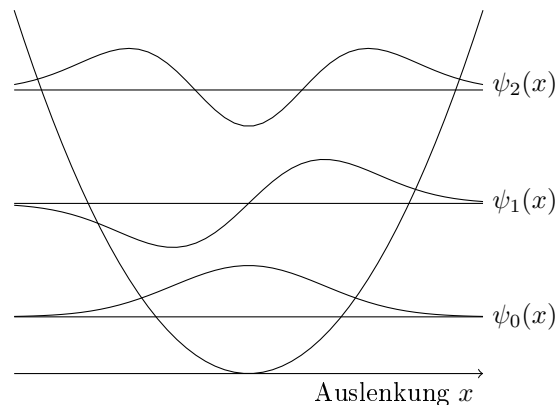


Abbildung 3: Ausgewählte Eigenfunktionen des harmonischen Oszillator

gestellt. Eine Entwicklung in dessen Eigenfunktionen wird bei Betrachtung schwingender Systeme, insbesondere bei der Anwendung von Störungstheorie oft durchgeführt.

#### Kommutierende Observable und Heisenbergsche Unschärferelation

Zwei kommutierende Observablen  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ , also  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , haben einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen.

Beweis: Seien  $\alpha_i$  die nicht-entarteten Eigenfunktionen zu  $\hat{A}$  mit den Eigenwerten  $a_i$ , also  $\hat{A}\alpha_i = a_i\alpha_i$ . Dann ist  $\hat{A}\hat{B}\alpha_i = \hat{B}\hat{A}\alpha_i = \hat{B}a_i\alpha_i = a_i\hat{B}\alpha_i$ . Es ist also  $\hat{B}\alpha_i$  Eigenfunktion von  $\hat{A}$  zum selben Eigenwert  $a_i$  und somit muss  $\hat{B}\alpha_i$  ein Vielfaches von  $\alpha_i$  sein:  $\hat{B}\alpha_i = b_i\alpha_i$ .

Nach dem in Abschnitt 1.2.4 erläuterten Postulat ist eine Observable exakt bestimmt, nämlich durch einen Eigenwert, wenn der Zustand des Systems durch eine Eigenfunktion des betreffenden Operators ist. Wenn nun zwei Operatoren kommutieren, dann gibt es wie oben gezeigt gemeinsame Eigenfunktionen. Somit sind dann die betreffenden Observablen gleichzeitig exakt messbar. Wenn zwei Observablen nicht kommutieren, gilt die Heisenbergsche Unschärferelation:

$$\delta A \cdot \delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle| \quad (16)$$

mit  $\delta A = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2}$ . Z.B. erhält man auf diese Weise  $\delta x \delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ .

### Konstanten der Bewegung

Eine Observable  $\Omega$  ist eine Bewegungskonstante, falls diese Observable mit dem Hamiltonoperator vertauscht:

$$[\hat{H}, \hat{\Omega}] = 0 \quad (17)$$

Dann sind sowohl die Energie des Systems als auch  $\Omega$  gleichzeitig scharf messbar und es gilt ein Erhaltungssatz.

Beispiele: Impuls eines freien Teilchens, Symmetrieoperationen eines Moleküls