

Die beiden Modelle der kovalenten chemischen Bindung

F. Herrmann

1 | Einleitung

● Es geht in diesem Artikel um eine Frage, die längst beantwortet ist: Wie funktioniert die kovalente chemische Bindung? Ich will erläutern, warum ich sie noch einmal stelle. Wenn ich danach frage, wie die kovalente Bindung funktioniert, so möchte ich wissen, auf welchem bekannten Mechanismus oder Effekt die Bindung beruht. Wenn man mir vorrechnet, wie die Überlagerung von Atomwellenfunktionen zu einem Minimum des Energieeigenwertes als Funktion des Kernabstandes führt, so ist diese Frage noch nicht beantwortet.

Ich möchte zunächst schildern, wie es mir ging, als ich meiner Frage in der Literatur nachging. Dabei habe ich unterschiedliche Kategorien von Büchern ausgemacht. Die Bücher der ersten Kategorie zeigen oder sagen, dass die Anwendung der Quantenphysik zu einer Bindung führt. Bei der Deutung des Mechanismus sind sie aber vorsichtig und betonen, dass es schwierig ist, die Rechnung zu interpretieren. In den Büchern der zweiten Kategorie dagegen wird zu meiner Frage Stellung genommen. Der Mechanismus wird benannt. Diese Bücher zerfallen aber wieder in zwei Unterkategorien: In den einen wird angedeutet oder auch ausdrücklich ausgesprochen, dass die Bindung ein elektrostatischer Effekt ist (zum Beispiel [1, 2]), während in den anderen gesagt wird, die Bindung beruhe darauf, dass die Einelektronenwellenfunktion im Molekülzustand eine größere Ausdehnung hat, und daher der Energieeigenwert niedriger ist, als wenn die Atome getrennt vorliegen (zum Beispiel [3]).

Nun ist es, auch wenn man die zugehörigen Rechnungen Schritt für Schritt verfolgt, nicht leicht zu entscheiden, wie diese Aussagen zu bewerten sind. Wie hängen die beiden Effekte, die zur Erklärung herangezogen werden, zusammen? Handelt es sich überhaupt um zwei Effekte, die man begrifflich voneinander trennen kann, oder ist es beide Male derselbe Effekt, nur anders dargestellt? Und wenn es zwei verschiede-

ne Effekte sind, ist es vielleicht so, dass der eine Effekt dominiert, sodass man, mindestens am Anfang, den anderen vernachlässigen kann?

In Abschnitt 2 wird eine Zerlegung unseres Systems vorgestellt, die es gestattet, von zwei klar unterscheidbaren Energiespeichern zu sprechen. In Abschnitt 3 werden die beiden Effekte, die man zur Erklärung der Bindung anführt, etwas ausführlicher vorgestellt, und in Abschnitt 4 geht es schließlich um das Zusammenspiel der beiden Effekte.

Da es nur um das Prinzip der kovalenten Bindung geht, beschränke ich die Diskussion auf den einfachsten Fall einer solchen Bindung: auf das Wasserstoffmolekülion, und ich betrachte auch nur den Grundzustand.

2 | Zerlegung in zwei Teilsysteme – das Elektroniummodell

● Die Situation wird übersichtlicher, wenn man das Molekül in Gedanken in drei Teilsysteme zerlegt. Jedes dieser Systeme kann im Prinzip als Energiespeicher fungieren.

2.1 Die Kerne

Die Atomkerne können in unserem Zusammenhang wie klassische Punktmassen und Punktladungen behandelt werden.

2.2 Das Elektronium

Was man im Orbitalmodell die Elektronendichteverteilung nennt, wollen wir uns noch etwas konkreter vorstellen. Der Kern ist von einer Art elektrisch geladenem Fluid umgeben, das wir Elektronium nennen wollen. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion ist ein Maß für die Massen und die Ladungsdichte des Elektroniums. Dieses Modell ist so alt wie die Quantenphysik selbst. Es stammt von *Schrödinger* und wurde 1927 ausführlich ausgearbeitet von *Madelung* [4]. Das gedachte Fluid wurde gelegentlich *Madelungflüssigkeit* genannt. *Döring* [5] nannte es Elektronenmaterie. Wir benutzen die etwas griffigere Bezeichnung Elektronium

[6]. Das Modell hat immer etwas im Schatten der Bornschen Interpretation mit den Wahrscheinlichkeitsdichten gestanden, ist aber gerade in letzter Zeit wieder recht beliebt geworden.

Das Elektronium hat nun die folgende Eigenschaft: Wenn man es komprimieren will, muss man Energie hineinstecken. (Man nennt diese Energie auch Lokalisierungsenergie.) Es hat also die Tendenz, sich auszudehnen. Es verhält sich wie ein elastischer, komprimierter Körper. Genau genommen geht es dem Elektronium nicht nur darum, sich auszudehnen. Es widerstrebt ihm auch, dass man einen „Knoten“ hineindrückt. Diese Ausdehnungstendenz hat nichts mit der Ladung des Elektroniums zu tun. Sie tritt genauso bei nicht geladenen Teilchen auf. Das Elektronium ist einer der Energiespeicher im Molekül, nach denen wir suchen.

2.3 Das elektrische Feld

Auch vom elektrischen Feld bilden wir uns eine konkrete Anschauung. Das Feld ist ein Gebilde, das an elektrisch geladenen Körpern hängt. Die Feldlinien beginnen am positiv geladenen Kern und enden am negativ geladenen Elektronium. Auch das Feld steht unter mechanischer Spannung, wie eine gespannte Feder. Um uns das klarzumachen, betrachten wir einen geladenen Kondensator, Abbildung 1. Das Feld zieht die Platten aufeinander zu, so wie es auch eine Feder tun würde. (Die mechanischen Spannungen in elektromagnetischen Feldern nennt man Maxwell'sche Spannungen.) Auch das elektrische Feld ist ein Energiespeicher, der bei der chemischen Bindung eine Rolle spielt. Wir betrachten das elektrische Feld als klassisches (d. h. nicht quantenphysikalisches) System und legen fest, dass die Feldenergie gleich null ist, wenn die beiden Protonen und das Elektron weit voneinander entfernt sind.

3 Die beiden Erklärungsmuster

● Wir stellen uns vor, wir könnten den Abstand der beiden Atomkerne, also der beiden Protonen verändern. Das einzige Elektron ist halbe-halbe auf die Umgebung der beiden Protonen verteilt. (Wenn man sich unter dem Elektron ein punktförmiges Gebilde vorstellt, so wird man sagen, das Elektron könne zwischen den beiden Potenzialtöpfen hin- und hertunneln.)

Wir beginnen mit einem Abstand, der etwas größer ist, als der im fertigen H_2^+ -Mole-

kül und bewegen die Kerne aufeinander zu, bis ihr Abstand kleiner ist, als im fertigen Molekül. Dabei stellen wir fest, dass wir ein Energieminimum durchlaufen. Bei der Annäherung der Kerne gibt das Gebilde zunächst Energie ab. Dann, bei weiterer Annäherung, müssen wir wieder Energie zuführen. Unsere Frage ist nun: Wie nehmen unsere drei Teilsysteme an den Energieumsätzen teil?

Zunächst die Kerne: Sie sind in Ruhe und bleiben in Ruhe. Ihre Energie ändert sich nicht. Sie spielen in unserem Zusammenhang keine Rolle.

Dann unser zweites System, das Elektronium. Seine Energie hängt, grob gesagt, von der Breite des „Potenzialtopfes“ ab, in dem es sich befindet. Was bedeutet das für das Wasserstoffmolekülion? Sind die beiden Protonen noch weit voneinander entfernt, so ist das Elektronium in zwei enge Potenzialtöpfe eingezwängt. Die Wellenfunktion ist stark gekrümmt, die Energie ist groß. Wenn man die beiden Protonen einander nähert, verschmelzen die Potenzialtöpfe zu einem einzigen großen. Das Elektronium kann sich entspannen, seine Energie nimmt ab. Bei weiterem Zusammenrücken wird es aber wieder eng und die Energie nimmt wieder zu. Der Verlauf der Energie als Funktion des Kernabstandes lässt sich berechnen [7], siehe die gestrichelte Kurve in Abbildung 2. (In der Sprechweise der Quantenmechanik ist das der Erwartungswert der kinetischen Energie des Elektrons.) Wie wir aufgrund unserer qualitativen Betrachtungen erwarten, hat die Kurve ein Minimum, und wir können schließen, dass dieser „Mechanismus“ zu einer Bindung führen könnte. Wenn jemand sagt, die chemische Bindung sei durch diesen Effekt zu erklären, so bezieht er sich wahrscheinlich auf diese Kurve.

Schließlich unser drittes Teilsystem: das elektrische Feld. Während wir den Abstand der Kerne verkleinern, ändert sich die Verteilung des Elektroniums. Welche Verteilung sich für einen bestimmten Abstand einstellt, sagt uns die Quantenmechanik. Beim Annähern der beiden Protonen wird die Elektroniumwolke, die an jedem von ihnen hängt, nicht einfach mitbewegt. Wir bekommen also nicht an jeder Stelle die Summe der beiden Ladungsdichten, die zu getrennten Protonen gehören. Vielmehr findet zusätzlich eine Verlagerung von Elektronium statt, und zwar aus den engeren Bereichen um die Protonen herum zur Mitte, in den Bereich zwischen den Protonen.

Den Transfer des Elektroniums zur Mitte sieht man besonders deutlich, wenn man die Abweichung der tatsächlichen Elektroniumdichte von der Summe der Dichten, die zu den getrennten Kernen gehören, darstellt. Man nennt diese Funktion die Differenzelektronendichte. Die Software MolecuLab [8] stellt Elektronendichte und Differenzelektronendichte beim sich Annähern der beiden Kerne als Animation dar, und zwar für kovalente Bindungen der verschiedensten Moleküle. Eine Bildfolge für die Bindung im Wasserstoffmolekülion zeigt Abbildung 3, jeweils unten die Elektronendichte und oben die Differenzelektronendichte. Rot bedeutet zusätzliches Elektronium, blau bedeutet, das welches fehlt. Wir wollen nun nach der Energie des elektrischen Feldes fragen. Die Atomkerne befinden sich zunächst weit voneinander entfernt. Wir vermindern nun ihren Abstand. Wie wir gerade gesehen haben, wird dabei Elektronium aus der unmittelbaren Umgebung der Kerne in den Bereich zwischen den Kernen verlagert. Das bedeutet, dass elektrische Ladung von Orten niedrigeren zu Orten höheren elektrischen Potentials gebracht wird – und dazu wird Energie gebraucht. Vermindert sich der Kernabstand noch weiter, so beginnen die Potentialtöpfe sich stärker zu überlagern, es entsteht ein tiefer Potentialtopf und das elektrische Potential des Elektroniums nimmt ab. Das elektrische Feld gibt Energie ab. Die Kurve der Feldenergie verläuft abwärts. Bei noch weiterer Verminderung des Kernabstandes nimmt die elektrische Feldenergie wieder zu, weil die Feldbeiträge der beiden Kerne stark zunehmen. Das kann man auch so sagen: Die Abstoßung der Kerne wird dominant.

Der berechnete Verlauf der Feldenergie gibt das Ergebnis unserer Überlegungen quantitativ wieder, siehe die gepunktete Kurve in Abbildung 2. (In der Sprechweise der Quantenmechanik ist das der Erwartungswert der potenziellen Energie von Elektron und Kernen.) Man sieht, dass auch diese Kurve ein Minimum hat, und das bedeutet, dass auch dieser Effekt zu einer Bindung führen könnte. Wenn jemand sagt, die chemische Bindung sei elektrostatisch zu erklären, so bezieht er sich wahrscheinlich auf diese Kurve.

Wir können damit schließen, dass es zwei verschiedene Beiträge zur chemischen Bindung gibt, die man begrifflich auseinanderhalten kann und soll, und es bleibt die Frage, ob vielleicht einer von beiden viel

größer ist als der andere, sodass der andere gegen den ersten vernachlässigt werden kann.

4 I Das Zusammenspiel der beiden Effekte

● Zum Vergleich der beiden Effekte betrachten wir den Verlauf der Gesamtenergie als Funktion des Kernabstandes, Abbildung 2 (durchgezogene Kurve). Wir sehen: Das Minimum der Gesamtenergie liegt weiter innen als das Minimum der Elektroniumkurve, und weiter außen als das Minimum der Feldkurve. Wer ist nun für die Bindung verantwortlich? Wir wollen uns noch einmal darauf besinnen, was wir mit dieser Frage meinen: Welcher Effekt ist dafür zuständig, dass das Minimum in der Gesamtenergie entsteht? Oder: Welche Kräfte sind zuständig für die Abstoßung, wenn man den Abstand aus der Gleichgewichtslage heraus verkleinert und für die Anziehung, wenn man ihn vergrößert?

Abbildung 2 gibt uns die Antwort: Es sind beide Effekte. Wir sehen, dass die Minima der Einzelkurven mit der tatsächlichen Bindung nichts zu tun haben. Denn auch, wenn wir das Minimum der Elektroniumkurve in Gedanken „wegbügeln“, oder auch das der Feldkurve, bleibt die Molekülbindung bestehen. Für die Bindung spielt es keine Rolle, wie der Verlauf der Kurven weiter außen ist. Es kommt nur auf die Steigung der beiden Einzelkurven in der Umgebung der Gleichgewichtslage an.

Wenn wir den Kernabstand in der Umgebung der Gleichgewichtslage verändern, so befördern wir Energie zwischen den beiden Energiespeichern Feld und Elektronium hin und her. Wenn wir von der Gleichgewichtslage aus nach links gehen, nimmt die Energie des Elektroniums (die Lokalisierungsenergie) stärker zu als die Feldenergie abnimmt, und wenn wir nach rechts gehen, nimmt die Feldenergie stärker zu als die Energie des Elektroniums abnimmt. Das Gleichgewicht stellt sich so ein, dass die Summe der Energien in den beiden Speichern minimal ist.

Wir sehen, dass wir mit einem gewissen Recht auch sagen können: Für die Abstoßung, die man bei der Verkleinerung des Abstandes spürt, ist das Elektronium zuständig. Es widersetzt sich einer Kompression. Um es zu komprimieren muss man die Lokalisierungsenergie erhöhen. Für die Anziehung bei Vergrößerung des Kernabstandes ist das Feld zuständig. Man muss dabei

neues Feld erzeugen, und das kostet Energie.

Wir wollen diesen Sachverhalt noch an einem mechanischen Modell veranschaulichen, Abbildung 4. In Abbildung 4a rutscht der Körper an die tiefste Stelle der Delle. Dort ist die Kraft null. In Abbildung 4b haben wir den Körper zwischen zwei Federn eingespannt, und seine Gleichgewichtslage ist die Mitte zwischen den Federn, weil dort die Kraft null ist. In Abbildung 4c ist der Körper beiden Potenzialen ausgesetzt, und er akkommodiert seine Lage wieder so, dass die resultierende Kraft null ist. Dabei befindet er sich weder im tiefsten Punkt der Delle, noch in der Mitte zwischen den Federn. Für dieses Gleichgewicht ist es unerheblich, ob er allein im Gravitationspotenzial eine stabile Gleichgewichtslage finden würde, und ob er zwischen die Federn eingespannt eine stabile Lage finden würde. Wenn wir statt der Delle einen solchen Verlauf hätten, wie ihn Abbildung 4d zeigt, so würde das an seiner Gleichgewichtslage nichts ändern. Auch hier haben wir zwei Energiespeicher, deren Füllstand sich ändert, wenn wir den Körper etwas aus seiner Gleichgewichtslage herausbewegen.

5 | Schlussbemerkung

● Die Beantwortung der anfangs gestellten Frage war etwas lang, weil ich mich mit einigen Vorurteilen auseinandergesetzt habe, die jemand haben könnte, der mit der Materie nicht vertraut ist. Wenn man die kovalente Bindung jemandem erklären möchte, der unbefangen ist, so hat man es leichter: Die Atomkerne befinden sich in einer Gleichgewichtslage. Das System wehrt sich gegen eine Verkleinerung des Abstandes, weil dann das Elektronium komprimiert werden muss (weil die Lokalisierungsenergie stark zunimmt), und es wehrt sich gegen eine Vergrößerung, weil dabei das Elektronium aus dem tiefen Potenzialtopf, den die beiden Kerne bilden, auf ein höheres Potenzial gebracht werden muss.

Literatur

- [1] C. R. Gatz, Introduction to Quantum Chemistry, Charles E. Merrill Publishing Company, Columbus, Ohio, 1971, S. 204
- [2] H. Haken, H. C. Wolf, Atom- und Quantenphysik, Springer-Verlag Berlin, 1989, S. 404
- [3] Gerthsen, Kneser, Vogel, Physik, Springer-Verlag Berlin, 1977, S. 703
- [4] E. Madelung, Quantentheorie in hydrodynamischer Form, Zeitschrift für Physik 40, 1927, S. 322
- [5] W. Döring, Atomphysik und Quantenmechanik, II. Die allgemeinen Gesetze, Walter de Gruyter, Berlin

1976, S. 20: „Die [...] Bohrschen Postulate ergeben sich ohne Schwierigkeiten aus bekannten physikalischen Gesetzen, wenn man nicht das Partikelmodell, sondern das Wellenmodell für die Elektronen zugrundelegt, wenn man also annimmt, daß die Elektronenmaterie kontinuierlich verteilt ist mit einer Dichte proportional zum Absolutquadrat $|\psi|^2$ einer komplexen Wellenfunktion ...“

[6] P. Bronner, H. Hauptmann und F. Herrmann, Wie sieht ein Atom aus?, Praxis der Naturwissenschaften – Physik in der Schule, 2/55, S. 18–21

[7] W. Kutzelnigg, Einführung in die Theoretische Chemie, Band 2: Die chemische Bindung, Verlag Chemie Weinheim, 1978, S. 29

[8] J. Seeger, MolecuLab, Interaktive Software zur Visualisierung von Molekülorbitalen und ihrer Entstehung, www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/software/index.html

Anschrift des Verfassers

Friedrich Herrmann, Abteilung für Didaktik der Physik, Universität, 76128 Karlsruhe

Die beiden Modelle der kovalenten chemischen Bindung

F. Herrmann

Am Zustandekommen der kovalenten Bindung sind zwei Effekte beteiligt, die man begrifflich auseinander halten muss. Man kann die beiden Effekte mit zwei Teilsystemen des Moleküls in Zusammenhang bringen: Das Elektronium (das besetzte Orbital) verhält sich wie eine Feder unter Druckspannung, das elektrische Feld wie eine Feder unter Zugspannung. Ändert man den Kernabstand aus der Gleichgewichtslage heraus, so nimmt die Energie des einen Teilsystems stärker zu, als die des anderen abnimmt.

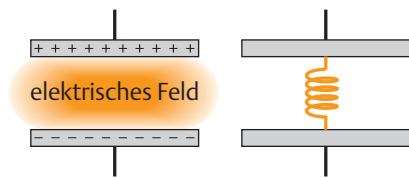
PdN-ChiS 6/57, S. •

Abb. 1: Das elektrische Feld zieht die geladenen Platten aufeinander zu, so wie die Feder die ungeladenen Platten aufeinander zu zieht.

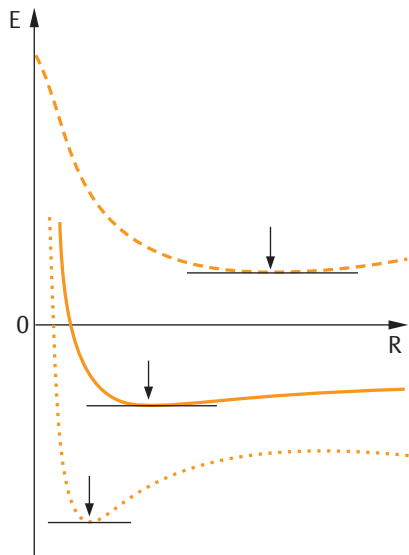
Abb. 2: Die im Elektronium gespeicherte Energie (gestrichelte Kurve), die im elektrischen Feld gespeicherte Energie (gepunktete Kurve) und die Gesamtenergie (durchgezogene Kurve) als Funktion des Abstandes zwischen den beiden Protonen (nach [7]). Die Feldenergiekurve ist so gelegt, dass $E = 0$ ist, wenn alle drei beteiligten Teilchen weit voneinander entfernt sind.

Abb. 3: Elektronendichte (jeweils unten) und Differenzelektronendichte (oben) des Wasserstoffmoleküls für verschiedene Abstände zwischen den Protonen. In den oberen Bildern bedeutet , dass die Elektroniumdichte zugenommen, , dass sie abgenommen hat, im Vergleich zur Dichte im Potenzial der Einzelatome.

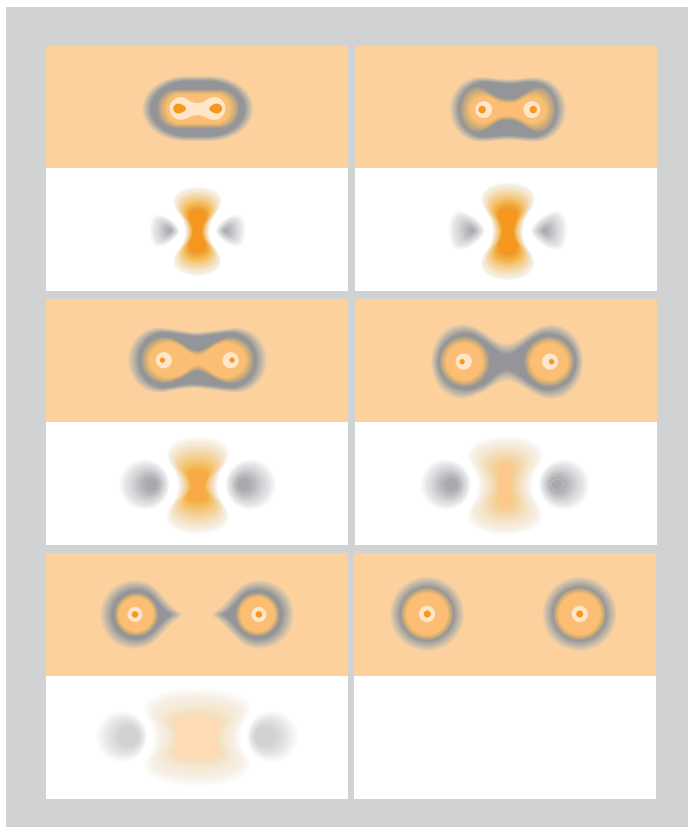
Abb. 4: (a) Gleichgewichtslage des Körpers in einer Delle. (b) Gleichgewichtslage des Körpers zwischen zwei Federn. (c) Gleichgewichtslage des Körpers mit Delle und Federn. (d) Das Verschwinden des Minimums im Gravitationspotenzial ändert nichts an der Gleichgewichtslage des Körpers.



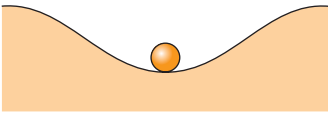
PdN ChiS 6/57
Mskr 2172 Abb. 1



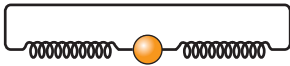
PdN ChiS 6/57
Mskr 2172 Abb. 2



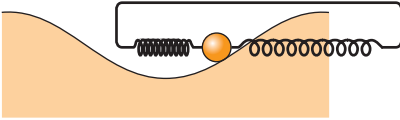
PdN ChiS 6/57
Mskr 2172 Abb. 3



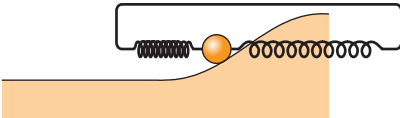
a



b



c



d

PdN ChiS 6/57
Mskr 2172 Abb. 4