

SPEKTROSKOPIE UND AUFBAU DER MATERIE

DIE MIKROSKOPISCHE BESCHREIBUNG DER CHEMIE

SPEKTROSKOPIE

DINES CHRISTEN

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE UND THEORETISCHE CHEMIE DER
UNIVERSITÄT TÜBINGEN

2001

Atombau

[ατομος: Gr.: Unteilbar]

Atome sind die Bausteine der Materie. Wenn man einige Lehrbücher liest, könnte man glauben, dass das griechische Verständnis von Atomen mit dem unsrigen übereinstimmt. Dass dies nicht der Fall ist, wird vielleicht am deutlichsten zum Ausdruck gebracht, wenn wir versuchen, uns ein paar tausend Jahre zurück zu versetzen.

Das erste physikalische Phänomen, das die Aufmerksamkeit des systematischen Denkens der Griechen auf sich zog, war das der „Substanz“, des „Bleibenden“ in dem Wandel der Erscheinungen. Aus der von **Thales** ausgesprochenen These, **das Wasser sei der Grundstoff, aus dem die Welt bestehe**, geht hervor, dass sich bei Thales die Bildung des Begriffs „Materie“ anbahnt, dass aber beim Beginn der Naturphilosophie – selbstverständlich – keine der in dem genannten Satz vorkommenden Wörter einen präzisen Sinn haben konnten. Weder das Wort „Grundstoff“, noch „Wasser“, noch „bestehen“ hatten einen scharf umgrenzten Anwendungsbereich oder eine klare Bedeutung; und eben dieser Umstand gab der zukünftigen Forschung die volle Freiheit, es war noch nirgends Verzicht geleistet auf ein einheitliches Verständnis der Welt im allgemeinsten Sinne.

Von der Forschung der Folgezeit wurde der Begriff des „Grundstoffs“ schärfer umrissen: Zunächst erhielt er das Merkmal der **Einheitlichkeit** und **Unzerstörbarkeit**. Diese Präzisierung hatte die Komplikation zur Folge, dass man, um den Wechsel der Erscheinungen in der Welt verständlich zu machen, entweder mehrere Grundstoffe annehmen musste, durch deren Mischung und Trennung das vielgestaltige Geschehen in unserer Erfahrung erklärt wird, oder den Begriff des „Bleibenden“ ganz abtrennen musste von der Erfahrung, wie es **Parmenides** durch die Idee des „Seins“ versuchte.

Empedokles betrachtete Erde, Feuer, Luft und Wasser als die vier Stammwurzeln aller Dinge, die er als „ungeworden und unzersetzbar“, in sich gleichartig und unveränderlich, dabei aber „teilbar“ annahm.

Auf demselben Wege weiterschreitend postulierte **Anaxagoras** eine unendliche Anzahl von Elementen, deren Zusammentreten und Auseinandertreten das Entstehen und Vergehen der einzelnen Dinge ausmacht. Dadurch war bereits dem Gedanken vorgearbeitet, die qualitative Vielfältigkeit der Außenwelt auf Quantitätsvariationen, Änderungen der Mischungsverhältnisse, zurückzuführen. Konsequenterweise durchgeführt wurde dieser Gedanke schließlich in der Atomtheorie **Leukipps** und **Demokrits**. Dort gelten als „seiend“ nur die kleinsten unteilbaren Bestandteile der Materie, die Atome, deren einzige Qualität die der Raumerfüllung ist. Die qualitativen Unterschiede des wahrgenommenen sollen erklärt werden durch die verschiedenartige Gestalt, Bewegung und Lagerung der Atome im leeren Raum.

In dieser Hinsicht war die Theorie von Leukipp und Demokrit gar nicht so verschieden von den unsrigen (obwohl wir den Atomen eigentlich keine Raumerfüllung erlauben). Wir wissen z.B. dass Kupfer den elektrischen Strom leitet – aber leitet ein Kupferatom den Strom?

Wir wissen, dass Gold glänzt, aber glänzt ein Goldatom?

Bei diesem „Gestalt“, „Bewegung“, „Mischung“, usw. ist es aber nicht ganz deutlich, wie die Stoffeigenschaften beschrieben werden sollen.

Da wird **Anaximenes** etwas deutlicher in dem er meint, dass Luft durch Verdichtung zu Wasser und Erde wird – und durch Verdünnung zu Feuer.

Wir können natürlich auf die 4 Elemente zurückgreifen und behaupten:

∇	Erde	steht für	Festkörper
∇	Wasser	steht für	Flüssigkeit
△	Luft	steht für	Gas

Wobei Wärme – Feuer (Δ) – das Mittel ist, ein Stoff von einem Aggregatzustand in einen anderen zu führen.

Aber dachten die griechischen Naturphilosophen auch so? Eher nicht. Schauen wir z.B. bei Empedokles nach. Dieser Denker und Arzt versuchte, das Phänomen der Veränderung generell als Mischung und Entmischung bereits vorhandener und letztlich „unerschütterlicher“ Stoffe zu erklären. Mischung und Austausch heißt in diesem Zusammenhang, dass Stoffe anteilmäßig klar angebbare Verbindungen eingehen. So werden:

Knochen als das beschrieben, was sich ergibt, wenn Feuer, Wasser und Erde im Verhältnis von 4 : 2 : 2 zusammenfinden,

Blut hingegen als das Resultat einer Mischung aus Feuer, Wasser, Erde und Luft im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 1 beschrieben.

Wenn die Aussagen so konkret werden, können wir mit Sicherheit sagen, dass wir heute eine andere Vorstellung über die Zusammensetzung von z.B. Blut haben.

Wir müssen nicht weiter auf den griechischen Naturphilosophen herumreiten. Es wäre jedoch vielleicht fruchtbar gewesen, hätte man länger an diesem Atombegriff festgehalten, besonders weil Demokrit überhaupt keine Angst vor Vakuum hatte und durchaus zuließ, dass die „Atome“ weit auseinander sein könnten – mit Vakuum dazwischen. Im Mittelalter ist die Philosophie Demokrits verdrängt worden von der von **Aristoteles**, die einen regelrechten „Horror vacui“ beinhaltet, die es nicht wagte einen leeren Raum zwischen den Atomen zu postulieren.

Erst **John Dalton**, ein Lehrer in Manchester (1766-1844) formulierte eine Atomhypothese, die eine entscheidende Rolle für die Entwicklung der Chemie ausüben sollte. Zwar basierte seine Hypothese auf älteren Vorstellungen, aber er machte daraus eine **quantitative** Hypothese, wodurch die **experimentelle** Überprüfung von Vorhersagen erst ermöglicht wurde. Dalton kombinierte seine Vorstellung von Atomen mit dem Elementbegriff **Lavoisiers**: Es gäbe so viele verschiedene Atome, wie es Elemente gibt, und diese Atome unterscheiden sich nicht durch ihre Form, sondern durch ihre Masse.

Der Weg von Dalton's Atomhypothese zu den heutigen Vorstellungen des Atombaus ist weit und ziemlich umstritten gewesen. Hier wollen wir uns aber nicht länger mit der Geschichte aufhalten, sondern gleich auf die moderne Theorie zu sprechen kommen.

Dabei werden wir zuerst auf die Elementarteilchen schauen, auf die Kräfte, die zwischen ihnen wirken und auf das Atom, das aus diesen Elementarteilchen aufgebaut wird. Die Elementarteilchen können in zwei Gruppen aufgeteilt werden: Die Leptonen und die Quarks:

ELEMENTARTEILCHEN

LEPTONEN			QUARKS				
			ROT			GRÜN	BLAU
3.Gen.	τ^- Tau	-1	t	top	+2/3	t	t
	ν_τ	0	b	bottom	-1/3	b	b
2.Gen.	μ^- Myon	-1	c	charm	+2/3	c	c
	ν_μ	0	s	strange	-1/3	s	s
1.Gen.	e^- Elektron	-1	u	up	+2/3	u	u
	ν_e Neutrino	0	d	down	-1/3	d	d

BARYONEN	}	HADRONEN
MESONEN		

Mit den Quarks wollen wir uns nicht direkt befassen – das wäre Physik – sondern nur mit 2 Baryonen, die aus jeweils 3 Quarks unterschiedlicher „Farbe“ aufgebaut sind. Die 2 Baryonen sind:

$$\begin{array}{ll} \text{Neutron: } n : u d d & \text{Ladung: } +2/3 - 1/3 - 1/3 = 0 \\ \text{Proton: } p : u d u & +2/3 - 1/3 + 2/3 = +1 \end{array}$$

Zu den Wechselwirkungen zwischen den Elementarteilchen müssen wir auch ganz kurz auf die Feldquanten zu sprechen kommen:

Elementarteilchen	Spin [\hbar]	Masse		rel.	Ladung [e]	Mittl. Lebensdauer [sek.]
		[MeV/c ²]	[g]			
Elektron, e ⁻	1/2	0.511	9.1×10 ⁻²⁸	5×10 ⁻⁴	-1	∞
Proton, p ⁺	1/2	938.3	1.6×10 ⁻²⁴	1.0073	+1	∞
Neutron, n	1/2	939.6	1.6×10 ⁻²⁴	1.0087	0	930 ≈ 13 min → p ⁺ + e ⁻ + $\bar{\nu}_e$
Photon	1			0		
Gluon	1			0		
Graviton	2			0		

Alle in der Natur beobachteten Kräfte können letztendlich auf vier fundamentale Wechselwirkungen zurückgeführt werden. In der Reihenfolge abnehmender Stärke sind dies:

1. Die starke (oder hadronische) Wechselwirkung
2. Die elektromagnetische Wechselwirkung
3. Die schwache Wechselwirkung
4. Die Gravitation

Kräfte zwischen Molekülen und makroskopische Kräfte, wie Kontaktkräfte, Kräfte durch Seilspannungen oder Federkräfte, lassen sich vollständig auf die elektromagnetische Wechselwirkung zurückführen. Die elektromagnetische Wechselwirkung ist aber auch für die Elementarteilchenphysik von Bedeutung.

Dagegen ist die Gravitation, verglichen mit den übrigen Wechselwirkungen so schwach, dass sie in der mikroskopischen Welt meist vollständig vernachlässigt werden kann.

Wechselwirkung	wirkt auf	Reichweite [m]	Boson	Spin [\hbar]	Masse [GeV/c ²]	Ladung [e]	Theorie
Starke	Farbladung	10 ⁻¹⁸	Gluon	1	0	0	QCD
Schwache	Flavour	10 ⁻¹⁸	W [±] Z ⁰	1 1	79.8 91.2	±1 0	
							QED
Elektromagnetische	El. Ladung	∞	γ	1	0	0	
Gravitation	Masse	∞	Graviton	2	0	0	Grav.

QCD: Quantum Chromodynamics; QED: Quantum Electrodynamics; W[±] und Z⁰ sind sogenannte Higg's Vektorbosonen; weder sie noch das Graviton wurden bis jetzt beobachtet.

Uns wird nur die elektromagnetische Wechselwirkung interessieren, aber es soll ganz kurz erwähnt werden, dass die starke Wechselwirkung sich auf zwei Weisen äußert: Einmal als fundamentale Farbkraft, die die Quarks aneinander bindet und die durch Gluonen vermittelt wird, zum Anderen ist sie aber auch verantwortlich für die Wechselwirkung zwischen farbneutralen Objekten wie z.B. den Nukleonen, d.h. Protonen und Neutronen. Wir müssen uns nämlich fragen, wenn wir den Aufbau eines Atoms verstehen wollen, wodurch Protonen und Neutronen im Kern überhaupt zusammengehalten werden.

Zur Erklärung der Wechselwirkung zwischen Nukleonen muss man berücksichtigen, dass es sich bei ihnen nicht um punktförmige Teilchen handelt, sondern um Gebilde, die sich aus Quarks zusammensetzen. Man stellt sich nun vor, dass die Kräfte im Inneren der Nukleonen, also zwischen den Quarks, nicht vollständig abgesättigt sind – nach Außen sind die Nukleonen somit nicht ganz weiß – und dass ein Teil der starken Wechselwirkung nach außen drängt. Dieser Wechselwirkungsrest wird als **Kernkraft** bezeichnet. Die Reichweite beträgt etwa 10^{-15} m. Als Feldquanten dieser Wechselwirkung kommen damit nicht mehr die Gluonen in Frage; ihre Rolle wird durch Mesonen übernommen: Zwei dicht nebeneinanderstehende Nukleonen tauschen virtuelle Mesonen miteinander aus, wodurch es zur Bindung kommt. In gewisser Weise ist dieses Phänomen – wie wir sehen werden – analog zum Entstehen von Bindungen zwischen elektrisch neutralen Atomen, die durch den Austausch von virtuellen Photonen Molekülbindungen bilden.

Unter den Physikern gab es nach der Bohr-Trilogie zum Atomaufbau (1913) die Vorstellung, dass das Atom aus einem zentralen Teil besteht, dem Atomkern, und um diesen Kern kreisenden Elektronen, für die die Bezeichnung Atomhülle oder Atomperipherie gebräuchlich ist. Im neutralen Atom stimmt die Zahl der Elektronen mit der **Ordnungszahl**, die den Platz des Elements im **Periodensystem** festlegt, überein. Diese Ordnungszahl wird im allgemeinen mit Z bezeichnet, und so ergibt sich die positive Ladung des Atomkerns zu $+Ze$ (wobei e die Ladung des Elektrons ist). Bezeichnen wir die dem Atomgewicht nächstliegende ganze Zahl als **Massenzahl** (das dafür übliche Symbol ist A), dann müsste ein Atomkern der Masse A gerade A Wasserstoffkerne enthalten, wenn wir uns tatsächlich die Kerne aller Elemente aus Wasserstoffkernen aufgebaut denken können. Die Gesamtladung dieses Kerns wäre aber nicht $+Ze$ sondern $+Ae$. Wir können uns jedoch vorstellen (wie die Physiker zum Anfang des 20. Jahrhunderts), dass zu jedem der $(A - Z)$ überschüssigen Protonen ein Elektron hinzugefügt wird, um die überschüssige Protonenladung zu kompensieren. Auf diese Weise müsste der Kern aus Z Protonen und $(A-Z)$ Elektron-Proton-Paaren bestehen. Um zu verstehen, dass diese Vorstellung gar nicht so abwegig war, werfen wir kurz einen Blick auf ein Phänomen, das uns hier sonst nicht weiter beschäftigen soll : Die **Radioaktivität**.

Diese Erscheinung, d.h. dass gewisse Elemente spontan bestimmte Strahlen aussenden, wurde von **Becquerel** 1896 an der Pechblende, einem Uranerz, entdeckt und von ihm als **Radioaktivität** bezeichnet. Anschließend gelang es **M. und P. Curie** in jahrelanger, mühevoller Arbeit, aus Pechblende zwei neue, darin aber nur in äußerst geringen Mengen vorhandene, stark radioaktive Elemente zu isolieren: Polonium (Po) [Marie Curie, née SKŁODOWSKA war geborene Polin] und Radium (Ra) [strahlend].

Rutherford erkannte 1903, dass die Radioaktivität auf einem Zerfall der Atome (d.h. eigentlich der Atomkerne) zurückzuführen ist. Die Korpuskeln der radioaktiven Strahlungen stellen nichts anderes als Zerfallsprodukte instabiler Atomkerne dar.

Die „natürlichen“ radioaktiven Strahlen sind:

α -Strahlen	Heliumkerne
β -Strahlen	Elektronen
γ -Strahlen	Elektromagnetische Strahlung sehr kurzer Wellenlänge.

Einige künstlich hergestellte radioaktive Isotope strahlen auch Positronen aus (die antimateriellen Elektronen).

Der Zerfall eines einzelnen, bestimmten Kerns hängt nicht von irgendwelchen äußeren Faktoren, von seinem Aufbau oder von der Art des Zerfalls ab; es lässt sich also nicht voraussagen, wann dieses bestimmte Ereignis eintreten wird. Der radioaktive Zerfall gehorcht vielmehr rein statistischen Gesetzen: Es besteht eine bestimmte **Wahrscheinlichkeit** dafür, dass ein Kern in einem gewissen Zeitabschnitt zerfallen wird. Die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls ($-dN/dT$) ist proportional der zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Anzahl unzerfallener Atome:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad \lambda \text{ ist die Zerfallskonstante}$$

Die Zerfallskonstante ist elementspezifisch. N = Zahl der nichtzerfallenen Atome.

Wenn N_0 die vorhandene Anzahl von Atomen zur Anfangszeit der Messung darstellt, $N = N_0$ dann ist die Lösung dieser Differentialgleichung:

$$\ln(N/N_0) = -\lambda t \quad \text{bzw.} \quad N = N_0 e^{-\lambda t}$$

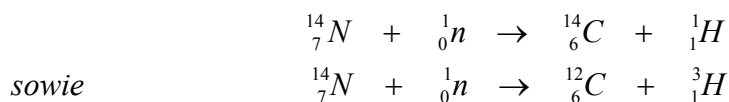
Dabei ist N die Zahl der der Atome, welche zur Zeit t noch vorhanden sind.

Als Halbwertszeit, $t_{1/2}$ bezeichnet man diejenige Zeit, in welcher die Hälfte aller ursprünglich vorhandenen Atome zerfallen sind: Die Zeit bis $N = N_0/2$. Man erhält:

$$\ln[(N_0/2)/N_0] = -\lambda t_{1/2} \quad \text{bzw.} \quad t_{1/2} = (\ln 2)/\lambda = 0.693/\lambda$$

Die Halbwertszeit ist für jeden radioaktiven Zerfall (wie auch die Zerfallskonstante λ) eine charakteristische Größe (Elementspezifisch).

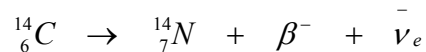
Von den Elementen mit kleinerer Ordnungszahl existieren nebeneinander stabile und instabile radioaktive Isotope. Besprochen werden sollen die Radioisotope ^3H (Tritium) und ^{14}C , die beiden in kleinen Mengen unter der Einwirkung von Neutronen (Bestandteil der Höhenstrahlung) aus Stickstoff (^{14}N) hervorgehen:



Tritium und ^{14}C werden in der biochemischen und medizinischen Forschung als Tracer eingesetzt. Dazu ersetzt man in einem organischen Molekül Teile der stabilen Isotope durch die radioaktiven. Die Enzyme des Stoffwechsels können in der Regel zwischen den Isotopen eines Elements nicht unterscheiden. So werden die Radioisotope eingebaut und deren Weg in bestimmte Organe kann mit einem Geigerzähler verfolgt werden.

Der β -Zerfall des ^{14}C -Isotops ist auch die Grundlage für die C-14- oder Radiocarbonmethode, die man zur archäometrischen Datierung von organischen Stoffen heranzieht:

Die Halbwertszeit für diesen Zerfall beträgt 5568 Jahre.



Wie schon erwähnt entsteht ${}^{14}\text{C}$ in den höheren Schichten der Atmosphäre, und bildet genauso wie ${}^{12}\text{C}$ -Isotope zusammen mit Sauerstoff CO_2 -Moleküle. Da lebende Organismen kontinuierlich CO_2 mit ihrer Umwelt austauschen, ist das Verhältnis von ${}^{14}\text{C}$ zu ${}^{12}\text{C}$ in einem lebenden Organismus gleich dem Gleichgewichtsverhältnis in der Atmosphäre, das etwa 1.3×10^{-12} beträgt. Stirbt der Organismus ab, so wird kein weiteres CO_2 aufgenommen. Auf Grund des β -Zerfalls sinkt damit das Verhältnis von ${}^{14}\text{C}$ zu ${}^{12}\text{C}$ kontinuierlich.

Dazu ein Beispiel:

Ein Knochen mit einem Kohlenstoffgehalt von 200 g besitze eine β -Zerfallsrate von 400 Zerfällen pro Minute. Wie alt ist der Knochen ?

Wir stellen zunächst fest, dass man für einen Knochen als lebenden Organismus, eine β -Zerfallsrate von 15 Zerfälle/min g erwarten würde.

Bei einem Knochen von 200 g wäre das: $200 \times 15 = 3000$ Zerfälle/min.

Nach n Halbwertszeiten ist die Zerfallsrate auf einen um $(1/2)^n$ geringeren Wert abgefallen.

Es gilt somit: $(1/2)^n = (400/3000)$ bzw. $2^n = (3000/400) = 7.5$

Logarithmieren und Auflösen nach n ergibt:

$$n \ln 2 = \ln(7.5) \quad \text{bzw.} \quad n = [\ln(7.5)]/\ln 2 = 2.91$$

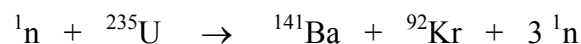
Das Alter des Knochens beträgt demnach:

$$t = n \times t_{1/2} = 2.91 \times 5568 \text{ Jahre} = 16200 \text{ Jahre.}$$

Die Umwandlung von Materie in der Atombombe oder im Kernreaktor setzt große Energiemengen frei, aber nicht nur in Form von Wärme, sondern auch als Elemente. Es entstehen u.a. Radioisotope, die biochemisch im Körper eingebaut werden können. Die Folge ist, dass auch Radioisotope in den Organismus aufgenommen werden, die Schäden anrichten. Nach Tschernobyl weiß jeder, das z.B. ${}^{137}\text{Cs}$ ($t_{1/2} = 30$ Jahre) anstelle von K eingebaut werden kann sowie ${}^{90}\text{Sr}$ ($t_{1/2} = 28$ Jahre) Ca ersetzen kann – mit verheerenden Folgen.

Es wäre in diesem Zusammenhang interessant zu überlegen, wie die Kernreaktoren wirken und ob es auch Alternativen zu den Fissionsprozessen im Kernreaktor gibt.

Die Kernspaltung des Urans wurde 1938 von **Otto Hahn**, **Strassmann** und **Lise Meitner** in Berlin entdeckt. Der Prozess, der auch typisch ist für die eines Kernreaktors, lautet:



(natürliches Uran hat eine Zusammensetzung von 99.3 % ${}^{238}\text{U}$ und 0.7 % ${}^{235}\text{U}$ (Die Brennstäbe im Reaktor sind in der Regel um 1 – 4 % mit ${}^{235}\text{U}$ bereichert).

Bei dieser Kernspaltung wird eine Energie von etwa 200 MeV freigesetzt – was man z.B. mit der Energie bei einer typischen Verbrennungsreaktion pro Sauerstoffmolekül vergleichen

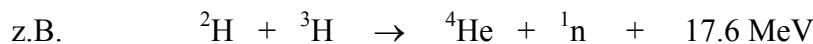
kann: etwa 4 eV, d.h. es wird pro Molekül bei der Verbrennung 50 000 000 mal weniger Energie freigesetzt als beim radioaktiven Zerfall.

Seit dem katastrophalen Unfall im Kernkraftwerk Tschernobyl (1986) hat es immer wieder erhitzte Diskussionen über die Sicherheit von Kernreaktoren gegeben. Eine weitverbreitete Angst besteht darin, dass ein Kernreaktor wie eine Atombombe explodieren könnte. Dies ist jedoch prinzipiell unmöglich, weil in den Brennstäben höchstens 4% ^{235}U vorhanden ist gegenüber etwa 90% in den Atombomben.

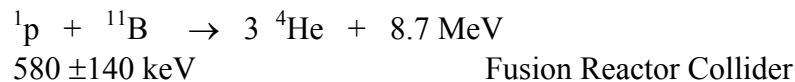
Bei jedem Kernreaktor besteht dagegen prinzipiell die Gefahr einer sogenannten Kernschmelze. In schlimmsten Fall würde dies zu einem Absinken des Reaktorkerns durch die Umwandlung in den Erdboden führen.

Aber auf jeden Fall sollen die deutschen Kernreaktoren jetzt stillgelegt werden.

Man hat natürlich auch versucht, die Energiegewinnung von der anderen Seite anzugehen: Verschmelzen von leichten Kernen (Fusion), wie es in den Sternen passiert:



bei der ein Deuterium- und ein Tritiumkern verschmelzen. Es gibt jedoch riesige Schwierigkeiten, die notwendigen hohen Plasmadichten und die notwendige hohe Temperatur (22×10^6 K) für diesen Prozess zu produzieren. Am weitesten ist man mit dem sogenannten Tokamak-Reaktor gekommen, aber auch Laser-Methoden (CO_2 -Laser) werden eingesetzt. Aber der Traum von sauberer Energie wäre damit noch nicht wahr geworden, weil die entstehenden Neutronen die Umwandlung des Reaktors verseuchen können. Ein anderer Prozess muss her, wo keine Neutronen entstehen. (Es entstehen sonst in der Reaktorumwandlung Radionuklide). Spekuliert wird z.B. an



Dieser Ausflug in die Radioaktivität wurde ziemlich lang, aber kehren wir – mit dem Wissen, dass ein Teil der radioaktiven Strahlung aus Elektronen (β -Strahlen) besteht zu der Modellvorstellung des Kernbaus zurück.

Da beim β -Zerfall Elektronen aus dem Atomkern emittiert werden, schien diese Annahme naheliegend, und wir können leicht erraten, in welchem Maße **Fermi** (1928) die Vorstellungen über den Atomkern verändert hat, als er wagte zu behaupten, dass der Atomkern **keine** Elektronen enthält, sondern dass diese erst **während** des Zerfallsprozesses **entstehen**. In der Atomhülle kann man übrigens etwas Ähnliches beobachten: Auch das Photon ist kein Bestandteil der Atomhülle, sondern entsteht erst beim Übergang des Atoms (Elektrons) von einem Energiezustand in einen anderen.

Nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen gelang es erst **Chadwick** 1932 das **Neutron** nachzuweisen.

Wir wissen jetzt, dass der Atomkern aus Z Protonen und (A-Z) Neutronen besteht.

Es zeigt sich bei der Masse des Atomkerns jedoch eine Differenz zu der Gesamtmasse aller im Aufbau des Kerns beteiligten Teilchen, der **Massendefekt**:

$$\Delta M = Z \cdot m_p + (A - Z) \cdot m_n - M$$

Der Massendefekt ist eine charakteristische Größe für die Bindungsenergie des Kerns.

Beispiel: Heliumkerne (α -Teilchen):

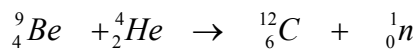
$$4.0320 \neq 4.0015; \quad \Delta M = 0.0304 \quad (= 28.298 \text{ MeV})$$

Wir können die folgende Nomenklatur jetzt formal einführen:



M ist das Element-Symbol, A gibt die Massenzahl, Z die Ordnungszahl an.

Als Beispiel für die Anwendung dieser Nomenklatur betrachten wir das Experiment Chadwick's, das zur Entdeckung des Neutrons führte:



Beim Beschießen von Beryllium mit α -Teilchen entstanden Kohlenstoff und Neutronen. Bei zunehmender Ordnungszahl wächst die relative Zahl der Neutronen.

Bei Protonen und Elektronen finden wir eine elektrische Ladung, die sich genau kompensiert im neutralen Atom. Dies bedeutet, dass die Ladung des Protons genau (bis zur letzten Dezimalstelle) der Ladung des Elektrons entspricht – nur mit umgekehrtem Vorzeichen.

Aber wie groß ist die Ladung eines Elektrons? Wie groß ist die sogenannte **Elementarladung**?

Dies wurde 1909 von Millikan durch den berühmten „Öltröpfchenversuch“ direkt ermittelt: Millikan verwendete für seinen Versuch zwei elektrisch aufgeladene Metallplatten (Kondensator) zwischen die mittels einer feinen Düse kleine Öltröpfchen eingestäubt wurden. Diese Öltröpfchen wurden durch ein Mikroskop beobachtet. Durch die Wirkungen radioaktiver Strahlen (β -Strahlen) konnten die Tröpfchen elektrisch geladen werden, wodurch sich ihre Fallgeschwindigkeit – je nach dem Vorzeichen der Ladung der Platten und der Tröpfchen – änderte. Aus den beobachteten Fallgeschwindigkeiten und durch Vergleich mit den Fallgeschwindigkeiten bei ungeladenen Platten ließe sich die Ladungen der Tröpfchen berechnen. Millikan fand, dass diese stets ganzzahlige Vielfache einer kleinsten Ladungsmenge betragen, die elektrische Elementarladung:

$$e = 1.6020 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Liegt ein Stoff vor, der nur aus Atomen mit ein und derselben Kernladungszahl besteht, spricht man von einem **chemischen Element**. Die bekannten Elemente (z.Z. 109) haben einen Namen und eine Abkürzung = Elementsymbol. Das Elementsymbol leitet sich nicht immer vom deutschen Namen des Elements ab – aber auch nicht immer vom englischen. Es lohnt sich oft, in griechischen und lateinischen Wörtersammlungen nachzuforschen. Man muss die Symbole kennengelernt haben, um chemische Gleichungen lesen zu können. Bei der Besprechung des Periodensystems soll sporadisch darauf verwiesen werden.

Atommasse.

Sie werden wahrscheinlich nie ein Atom wiegen müssen – und das ist gut so, weil die Masse extrem gering ist – in der Größenordnung von 10^{-24} g. Trotzdem ist es wichtig, das Atomgewicht angeben zu können, und man hat dies z.B. getan unter Verwendung des Satzes von Avogadro, der ursprünglich (1811) als Hypothese ausgesprochen wurde. Dazu zuerst etwas

geschichtliches: Gay-Lussac hatte erkannt, dass die Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen von Gasen stets einfach und ganzzahlig sind. Beispielsweise ergeben ein Raumteil Wasserstoff und ein Raumteil Chlor zwei Raumteile Chlorwasserstoff oder verbinden sich zwei Raumteile Wasserstoff mit einem Raumteil Sauerstoff zu zwei Raumteilen Wasserdampf. Die Erklärung für diese Beobachtung gibt der von Avogadro ausgesprochene Satz: Gleiche Raumteile von Gasen enthalten bei gleichen Bedingungen (Druck, Temperatur) gleich viele Teilchen, oder mit anderen Worten, das Volumen eines Gases ist proportional der vorhandenen Stoffmenge. Aus n Wasserstoff- und n Chlorteilchen bilden sich somit $2n$ Chlorwasserstoffteilchen, während aus $2n$ Wasserstoff- und n Sauerstoffteilchen insgesamt $2n$ Wasserteilchen entstehen.

Auf diese Weise bot sich erstmals eine sichere Möglichkeit zur Bestimmung der Atomzahlverhältnisse in Verbindungen. Mit der daraus gezogenen Folgerung, dass Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor aus (mindestens) zweiatomigen Molekülen bestehen müssten, geriet Avogadro aber in Widerspruch zu Dalton, der die Atome nicht nur als kleinste Teile der Elemente sondern auch Verbindungen als möglichst einfache Kombinationen von Elementen betrachtete (Wasser: HO, Ammoniak: NH). Aus diesem Grund wurde die Avogadrosche Hypothese lange Zeit abgelehnt.

Aber nach dem Satz von Avogadro ist es durchaus relevant, die folgende Frage zu stellen: Wie viele Atome (Moleküle) beinhaltet ein Gas dessen Gewicht in Gramm (g) der relativen Massenangabe entspricht?

Wir werden diese Menge **1 mol** nennen.

Ursprünglich hat man Wasserstoff als Basis für das System genommen, d.h. das Gewicht eines Wasserstoffatoms wurde 1 gesetzt. Später nahm man Sauerstoff als Basis: Das Gewicht eines Sauerstoffmoleküls wurde gleich 32 gesetzt. Heute wählt man das häufigste Kohlenstoffisotop



Und setzt diese Masse gleich 12.00000.

Um auf die Zahl der Teilchen zu kommen, die 1 mol bilden, wird die Masse $12.000 \text{ g } {}^{12}\text{C}$ durch die **absolute Masse** des C-Atoms ($12 \times 1.6 \times 10^{-24} \text{ g}$) geteilt. Das Ergebnis (die Zahl der Atome) lautet:

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

und wird die Avogadro-Konstante genannt. Die früher oft verwendete „Loschmidt-Zahl“ besitzt denselben Zahlenwert, ist aber dimensionslos.

Mit dieser Stoffmengen-Angabe wird es sehr viel leichter, chemische Reaktionen quantitativ zu beschreiben, auch weil diese Stoffmenge unabhängig ist von äußeren Parametern wie z.B. Druck und Temperatur.

Halten wir fest:

1 mol eines Elements (einer Verbindung) entspricht der relativen Atommasse (Molekülmasse) in Gramm.

Wir haben uns jetzt ausführlich mit dem Atomkern befasst. Für uns sind seine wichtigsten Eigenschaften die Masse und die elektrische Ladung.

Der Atomkern ist aus unserer chemischen Sicht eine massenbehaftete Punktladung, deren sonstigen Eigenschaften Gegenstand **physikalischer** Untersuchungen sein können.

Aufbau der Elektronenhülle

Bei dem Atombau kommen wir jetzt zu dem Teil, wovon die Chemie abhängt:

Die Elektronenhülle.

Gehen wir zuerst drei Atommodelle durch, um anschließend ein viertes Modell hinzuzufügen, das einiges erklären wird, was bei dem Bohrschen Atommodell unerklärt blieb.

Atommodelle.

Chemiker und (besonders) Physiker haben seit vielen Jahren versucht, ein mehr oder weniger anschauliches Bild vom Atom und seinem Aufbau zu machen. Das Bild sollte eine (zumindest näherungsweise) Beschreibung und physikalische Deutung des Verhaltens und der Eigenschaften des Atoms ermöglichen.

1. **Daltonsches Atommodell:**

Das Atom ist ein kleines, vollkommen elastisches, gleichmäßig mit Masse erfülltes, ungeladenes Kügelchen (Durchmesser etwa 10^{-10} m)

Dieses Modell liefert eine Erklärung der

- chemischen Grundsätze
- Gasgesetze und Vorgänge wie Diffusion, Wärmeleitung und Osmose.

2. **Rutherfordsches Atommodell:**

Jedes Atom hat einen Kern mit Z positiven elektrischen Elementarladungen (Z ist die Ordnungszahl eines Elements), in dem nahezu die gesamte Masse des Atoms vereinigt ist, obgleich er nur einen Durchmesser von etwa 10^{-14} m hat. Diesen Atomkern (Ladung $+Ze$) umkreisen im Abstand von maximal 10^{-10} m genau Z Elektronen mit einer solchen Geschwindigkeit, dass die Wirkung der Coulomb-Anziehungskräfte zwischen dem positiven Kern und den Elektronen (Ladung $-e$ für jedes Elektron) auf ihrer Bahn kompensiert wird.

Dieses Modell liefert eine Erklärung der

- Streuung von Alphateilchen (beim Durchgang dünner Metallfolien)

3. **Bohrsches Atommodell:**

Nach den Gesetzen der Elektrodynamik müssten auf Kreisen umlaufende und somit beschleunigt bewegte Elektronen fortwährend Energie in Form elektromagnetischer Wellen abstrahlen, d.h. Energie abgeben und dadurch auf Spiralbahnen in den Kern stürzen.

Dieses Problem der Instabilität löste Niels Bohr 1913 postularisch durch Einführung besonderer **Quantenbahnen**, in die das **Plancksche Wirkungsquantum**, h eingeht. Die erlaubten Quantenbahnen werden dadurch ausgesondert, dass das Produkt aus dem Impuls ($p = m \cdot v$, p ist Impuls, m ist Masse des Elektrons und v ist die Geschwindigkeit des Elektrons) und dem Umfang der Kreisbahn $2 \cdot \pi \cdot r$ (r ist der Radius der Kreisbahn), ein ganzzahliges Vielfaches von h sein sollen:

$$2 \cdot \pi \cdot r = n \cdot h, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad [1. \text{Bohrsches Postulat}]$$

Bohr erhielt auf diese Weise erstmals theoretisch die **Energieeigenwerte des Wasserstoffatoms**:

$$E_n = -m \cdot e^4 / (n^2 \cdot \hbar^2)$$

$$\hbar = h / 2\pi.$$

Nach dem 2. Bohrschen Postulat erfolgt nur dann eine Emission oder Absorption von elektromagnetischer Strahlung, wenn das Elektron aus einer Quantenbahn mit

Energie E_n auf eine andere Quantenbahn mit Energie E_m übergeht, also einen als Quantensprung bezeichneten Übergang zwischen zwei **stationären** Bahnen ausführt. Die dabei abgegebene oder aufgenommene Energie (in Form eines Lichtquants) ist durch die Bohrsche Frequenzbedingung festgelegt:

$$\nu = (E_n - E_m) / h$$

Auf diese Weise konnte Bohr das bekannte Linienspektrum des Wasserstoffs (abgesehen von einer gewissen Feinstruktur) erklären.

4. Das **De Broglie**'sche Atommodell.

Die Willkürlichkeit des 1. Bohrschen Postulats sowie die Unerklärbarkeit der Quantenbedingungen führten dazu, ganz neue Wege zur Erklärung der atomaren Erscheinungen einzuschlagen. Dabei berücksichtigt man die Wellennatur atomarer Teilchen, aufgrund der einem Elektron mit dem Impuls p eine Materiewelle mit der Wellenlänge $\lambda = h/p$ zuzuordnen ist. So konnte De Broglie die stationären Quantenbahnen der Elektronen im Atom als kreisförmige, in sich geschlossene, **stehende Elektronenwellen** deuten. Solche stehenden Wellen bilden sich aus, wenn der Umfang der Quantenbahn ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist:

$$2 \cdot \pi \cdot r = n \cdot \lambda$$

Dies entspricht genau dem 1. Bohrschen Postulat. Da in stehenden Wellen kein Ladungstransport erfolgt, verliert das Elektron auch keine Energie, womit die Stabilität der Quantenbahnen erklärt werden kann.

Um weiter zu kommen, müssen wir aber einsehen, dass wir hier einen Bruch mit der klassischen Physik hingenommen haben. Die Zustände sind hier **diskret** – oder quantisiert – was wirklich ein eklatanter Bruch darstellt. Wir müssen uns daher etwas mit der Quantenmechanik befassen bevor wir das elektronische System im Atom wirklich beschreiben können. [Dies wäre auch bei der Kernbeschreibung von großer Wichtigkeit gewesen, aber dort sind wir so oberflächlich zu Werke gegangen, dass es keine allzu große Rolle spielte.] An dieser Stelle können wir aber festhalten, dass es für die Beschreibung der Kerne keine „neue“ Quantenmechanik bedarf.

Quantenphysiker?	Name,	Nationalität,	Leistung?
Zeitraum:	1900 - 1930 !		

Ein Auszug aus Friedrich Hund: Geschichte der Quantentheorie (B.I. Wissenschaftsverlag, 1984):

Wozu treibt man Geschichte? Man will wissen was war. Man will die Gegenwart verstehen und auch ein Urteil darüber bekommen, was sich etwa an den gegenwärtigen Verhältnissen ändern lässt und zu ändern lohnt. Diese gegenwärtigen Verhältnisse sind zumeist nicht rational geplant, sondern mehr oder weniger blind entstanden. Für eine Beschäftigung mit der Geschichte einer Wissenschaft hat man noch andere Gründe. Man lernt diese Wissenschaft – z.B. die Quantentheorie – heute aus dem Lehrbuch, gewöhnt sich an ihre Begriffe, geht mit Apparaten oder Rechenmethoden um und gerät in ein Schema, das man als solches nicht mehr in Frage stellt. Ein Weg, dieses weitgehend unvermeidliche Vorgehen zu mildern, ist ein Blick in die Geschichte der Wissenschaft. Ihre Begriffe wurden i.A. nur bei ihrem Entstehen gründlich diskutiert, besonders wenn sie von einem vorausgehenden Denkschema abwichen. Zum Wesen der Geschichte gehört, dass sie einen Spielraum hat, dass Alternativen zum tatsächlichen Ablauf sein könnten. Wie groß ist dieser Spielraum? In der Evolution des

Lebens setzten sich Formen mit hohen Selektionswerten durch. Man sieht die Evolution als eine Drift an, die zwar zu einer Höherentwicklung führt, aber kein vorherbestimmtes Endergebnis hat (im frühen Affen ist der Homo Sapiens nicht vorgeplant).

In der Entwicklung der politischen und gesellschaftlichen Formen halten sich ungünstige Systeme wohl nicht lange, aber der Zufall spielt eine große Rolle; so sehen wir auch eine Drift ohne vorherbestimmtes Ziel (in Karl dem Großen war das spätere Deutsche Reich und die heutige Europäische Gemeinschaft nicht vorgeplant).

Bei der Geschichte der geographischen Entdeckungen liegt das zu Entdeckende vorher fest. Bei der Geschichte eines Zweiges der Wissenschaft liegen die Tatsachen der Natur vorher fest, also weitgehend das Ziel dieser Geschichte. Jedoch ist Wissenschaft immer Ausdruck von Fakten in menschlicher Sprache und in Denkformen, die sich entwickeln können.

Der Zufall wirkt auch in der Geschichte einer Wissenschaft (Planck erfuhr das Ergebnis genauer Messungen im ultraroten Spektrum aus erster Hand, Bohr arbeitete bei Rutherford kurz nach dessen Begründung des Kernatoms). In der Wissenschaftsgeschichte ist jedoch der Sachzwang stärker als der Zufall (unter den empirischen Hinweisen auf das elementare Wirkungsquantum gaben die Messungen bei der Hohlraumstrahlung damals die meisten Informationen). Sehr bestimmend ist der jeweilige Stand der experimentellen Technik (Röntgenwellenlängen konnten erst nach 1912 genau gemessen werden; Möglichkeiten des sicheren experimentellen Nachweises von Materieinterferenzen gab es wohl erst um 1925). Zwischen Zufall, Sachzwang und Prüfmöglichkeit bewegt sich auch die Geschichte der Quantentheorie; wir werden auf diese drei Komponenten zu achten haben; wir werden dabei (mit Vorsicht) auch zu fragen haben: wie wäre vielleicht die Entwicklung verlaufen, wenn . . . (z.B. Planck ein Musiker und Bohr ein Rechtsanwalt geworden wäre).

Die Geschichte der Physik ist wesentlich **Abkehr von Augenschein** und damit auch Wandel der Metaphysik, die ja hinter den Vorstellungen und Begriffen der Physiker steht (auch wenn sie meinen, von Metaphysik frei zu sein). Die Aristotelische Physik war dem Augenschein sehr nahe; die damalige Auffassung von der Bewegung, in der späteren Verschärfung etwa: Die Geschwindigkeit eines Bewegten ist durch das Verhältnis Antrieb (Kraft) zu Widerstand bestimmt, entspricht dem Schleppen einer Last. **Newtons** Auffassung hingegen, in der die Änderung der Geschwindigkeit durch die Kraft bestimmt wurde, entspricht der Bewegung eines Massenpunktes im Vakuum. Die Abkehr vom Augenschein führte **nicht** zu einer Isolierung der Physik; vielmehr konnten bei jedem neuen Schritt dieser Abkehr immer mehr Erscheinungen (auch solche aus Nachbargebieten) unter gemeinsamen Gesichtspunkten begriffen und technisch genutzt werden. Allerdings wurden dabei sehr viele Dinge, die man für einfach hielt, recht verwickelt; so ist z.B. das dem natürlichen Empfinden so vertraute Wasser für die heutige Physik etwas sehr kompliziertes und zum Teil nicht Verstandenes.

Die wesentlichen Schritte dieser Abkehr vom Augenschein waren:

1. Ein Idealfall ist der sich selbst überlassene oder von Kräften getriebene Massenpunkt im leeren Raum. Die um die Sonne bewegte Erde kann weitgehend als solcher angesehen werden. 17. Jahrhundert.
2. Die Vorstellung des elektromagnetischen Feldes zeitigt ein besseres Verständnis der elektromagnetischen Erscheinungen (auch des Lichtes) als die Vorstellung der Kräfte zwischen den elektrisch geladenen oder magnetischen Körpern. 19. Jahrhundert.
3. Die Quantentheorie macht das Atom denkmöglich und führt die Chemie auf physikalische Prinzipien zurück. Erstes Drittel des 20. Jahrhunderts.
4. Kräfte ganz anderer Größenordnung werden dem Denken und dem Handeln zugänglich, mit dem Atomkern beginnend. Mitte des 20. Jahrhunderts.

Diese Aufzählung zeigt das Werden der Quantentheorie zeitlich gut umgrenzt; es gehört den Jahren 1900 – 1927 an. Am Anfang dieses Zeitraumes wusste man, wie klein die Atome sind, am Ende verstand man ihren Bau und konnte man die Stoffeigenschaften erklären.

Wenn man ein Symbol herausgreifen will, das den Unterschied zwischen klassischer und Quantenphysik geradezu symbolisiert – ist es **das Wirkungsquantum, h** und deshalb wollen wir hier zuerst auf die Geschichte von h eingehen. Zuallererst kann man ja versuchen, diese Geschichte als Märchen zu erzählen:

Es war einmal ein kleines Quäntchen, das von niemanden beachtet wurde, eben weil es so winzig klein war – aber eines Tages im Labor von Herrn Planck wurde das Quäntchen doch in der schwarzen (oder Hohlkörper-) Strahlung entdeckt – und konnte bald einen neuen, glorreichen wissenschaftlichen Zweig gründen: Die Quantenmechanik. Aber wie geht es weiter? Vielleicht sollten wir doch lieber mit einer physikalischen Erklärung weitermachen und beschreiben h ganz konkret:

Also: Das Wirkungsquantum hat die Größe

$$h = 6.626176 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Um besser beurteilen zu können, wie klein das ist, stellen wir zuerst ein paar Größenordnungsüberlegungen an:

Aber zuallererst sollte man vielleicht deutlich machen, was eine „Wirkung“ überhaupt ist:

Wir wissen, dass **Arbeit Kraft mal Weg** ist:

$$W_{12} = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s}$$

Analog dazu wird **Wirkung** definiert als

$$A_{12} = \int \mathbf{p} \cdot d\mathbf{s} \quad \text{oder} \quad \int \mathbf{L} \cdot d\theta$$

Die Dimension der Wirkung ist J·s und hat keinen eigenen Namen.

Wie viel ist jetzt ein Joule (J)?

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$$

Dies ist die Energie, die benötigt wird, eine Last von 100 g 1 meter zu heben.

Das Erhitzen von einem Gramm Wasser um 1 Grad (von 14.5 auf 15.5°C) erfordert 1 Kalorie oder 4.2 J.

Wenn wir diese Energie auf ein Molekül umrechnen, ergibt sich:

$$\frac{4.2 \text{ J}}{1 \text{ g}} \frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} \frac{1 \text{ mol}}{6 \times 10^{23} \text{ Moleküle}} = 1.3 \times 10^{-22} \text{ J / Molekül}$$

Wenn wir die 100 g dann die 1 m fallen lassen, ist die Wirkung ~ 0.3 Js.

Die Wirkung pro Atom eines Autoreifens (das Auto fährt mit 30 Kmh) erhalten wir folgendermaßen:

$$\frac{200 \text{ Js}}{10 \text{ kg}} \frac{\text{kg}}{1000 \text{ g}} \frac{\text{g}}{6 \times 10^{23} \text{ Atom}} \sim 6u \approx 2 \times 10^{-25} \text{ Js / Atom}$$

was bedeutet, dass eine Umdrehung des Autoreifens 300×10^6 Wirkungsquanten pro Atom involviert. h ist klein!

Wenn wir aber über Licht (und damit über Photonen) sprechen, können wir fragen, wie groß ist die Energie eines Lichtquants gelben Lichts ($\lambda = 5000 \text{ \AA}$):

$$\nu = c/\lambda \approx (3 \times 10^8)/(5 \times 10^{-7}) = 6 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

damit ist: $h\nu = 4 \times 10^{-19} \text{ J}$ und das ist ziemlich viel, ungefähr 3000 mal die Energie, die wir fürs Erhitzen des Wassers benötigten – und 1 mol dieser Quanten (1 Einstein) entsprechen 240 kJ, womit 57 Liter Wasser um 1 Grad erhitzt werden könnten.

h ist also klein gegenüber makroskopischen Phänomenen, aber kann bei mikroskopischen Phänomenen von großer Bedeutung sein. Trotzdem entstand h aus thermodynamischen (also makroskopischen) Messungen und Überlegungen.

Ich möchte hier das Wissen über h durch die Beschreibung eines klassisch gewordenen Experiments von James Franck und Gustav Herz beschreiben:

Der experimentelle Aufbau des Versuches sieht folgendermaßen aus:

Die Entladungsröhre ist mit einem Gas bei niedrigem Druck gefüllt. Die Spannungen und Widerstände sind variierbar, damit die erwünschten elektrostatischen Potentiale genau eingestellt werden können.

Das emittierte Licht wird im Prismaspektrographen analysiert. Die Gasmoleküle werden mit Elektronen bekannter Energie beschossen, wobei sie einen Teil ihrer Energie abgeben. Die Moleküle werden angeregt – aber fallen nachher wieder in den Grundzustand zurück, wobei Licht emittiert wird. Man untersucht sowohl die Elektronenenergie an der Anode als auch das emittierte Licht. Die Spannung V_1 wird variiert und es dürfte einleuchtend sein, dass nur Elektronen, die einen Energieverlust von weniger als $e(V_1 - V_2)$ erfahren, an der Anode ankommen.

Die Stromstärke an der Anode kann folgendermaßen aussehen:

Was zeigt dieses Experiment?

1. Jedes Gas im Entladungsrohr emittiert Licht bei verschiedenen, charakteristischen Wellenlängen; es gibt entweder scharfe Linien oder ein kontinuierliches Spektrum – oder beides gleichzeitig.
2. Jedes Teil des Emissionsspektrums besitzt eine Anregungsschwelle, d.h. jede Linie oder jede Bande erscheint erst wenn die Elektronenenergie größer als ein bestimmter minimaler Wert ist.
3. Das Erscheinen von und die Intensität der Emissionslinien sind mit der Stärke des Anodenstroms korreliert. Eine Linie erscheint gleichzeitig mit dem Zurückgehen der Anodenstromstärke. Die Intensität ist proportional der Zahl der Elektronen, die gerade diese Anregungsenergie verloren haben.
4. Je kürzer die Wellenlänge der Spektrallinie – je höher die Anregungsenergie der Elektronen.
5. In vielen Fällen ist die minimale Wellenlänge λ_{MIN} , die mit einer bestimmten Schwellenwert verknüpft ist, umgekehrt proportional dieser Schwellenenergie:

$$\lambda_{\text{MIN}} \propto E_{\text{thr}}^{-1}$$

oder
$$\nu_{\text{MAX}} \propto E_{\text{thr}}$$

Der Proportionalitätsfaktor ist h

Zusammenfassend kann man sagen, dass es so aussieht, als ob die interne Struktur der Atome nur die Absorption oder Emission von wohldefinierten Energieportionen (Quanten) erlaubt, und das auch das Licht in Quanten unterteilt ist, deren Größe von der Frequenz abhängen. Damit ist die alte Newtonsche Mechanik als allgemeingültiges Beschreibungsverfahren gestorben – wenigstens für die Beschreibung der mikroskopischen atomaren oder molekularen Welt.

Dieser schöne Versuch, der in einem Bild die ganze alte Quantenmechanik aufzeigt hat nur ein Manko: Er wurde 1914 durchgeführt. Damals war das Wirkungsquant schon über 13 Jahre alt, verschiedene andere „unerklärliche Phänomene“ waren schon mit Hilfe der Quantentheorie erklärt worden – und Niels Bohr hatte ein Jahr zuvor sein Atommodell schon veröffentlicht. Dieser Versuch war somit „nur“ die Bestätigung einer schon aufgestellten Theorie. Aber versetzen wir uns mal in die Lage der theoretischen Physiker gegen Ende des 19. Jahrhunderts, und erleben wir wie das Wirkungsquant eingeführt wurde:

Für die klassische Physik gab es zwei wohlunterschiedene Phänomene, die zu beschreiben wären:

Die Materie und Die Strahlung

Die Materie ist aus Korpuskeln zusammengesetzt, deren Lokalisierung (Ort) und Impulsinhalt beliebig genau gemessen werden konnte. Die Korpuskeln gehorchen den Regeln der Newtonschen Mechanik.

Strahlung dagegen gehorcht den Gesetzen von Maxwell, der durch die Erkenntnis, dass Licht elektromagnetische Wellen sind, die Optik und die Elektrodynamik vereinte. Es gibt keine Strahlungskorpuskeln; vielmehr bildet Licht Wellen, deren Ausbreitung zu Interferenz und Beugung führen kann. (Es war in der Hauptsache **Fresnel**, der die ältere korpuskulare Theorie des Lichtes zunichte machte).

Vom sonstigen Ambiente ist zu berichten:

Ganz gegen Ende des Jahrhunderts entdeckte Thomson das Elektron, und Lorentz formulierte die Gesetzmäßigkeiten für die Wechselwirkung zwischen Elektronen und elektromagnetischen Wellen.

Die atomare Spektroskopie entwickelte sich rasant. Man konnte zwar nicht erklären, wie die schönen Linienspektren zustande kommen, aber man konnte (wenigstens beim Wasserstoff) die Wellenlänge der Linien auf eine Form bringen, die es erlaubte weitere Frequenzen vorherzusagen – die dann oft tatsächlich gefunden wurden. Die Regeln waren ganz anders als bei akustischen Wellen (Saiten, Membranen).

Bringt man z.B. Wasserstoff in einem Geißlerrohr durch elektrische Entladungen zum Leuchten, so beobachtet man normalerweise 4 Linien:

H_α	6563.07 Å
H_β	4860.9 Å
H_γ	4341.0 Å
H_δ	4102.3 Å

Es gelang dem Baseler Mittelschullehrer Balmer eine Formel zu finden, von der sich (wie es später klar wurde) sämtliche Wasserstofflinien mit größter Genauigkeit darstellen lassen:

$$\lambda = \text{const} \cdot 4n^2 / (n^2 - 4)$$

Die wahre Bedeutung dieser Formel wurde allerdings erst in die Rydbergsche Schreibweise klar:

$$\bar{\nu} = R \cdot [1/2^2 - 1/n^2] \quad n > 2.$$

Und wie sah es in der Thermodynamik aus?

Es gibt einige Experimente, die anscheinend nicht erklärbar waren – und es gab den sogenannten Photoelektrischen Effekt (an für sich der umgekehrte Vorgang zum Franck-Herz-Experiment: Durch Bestrahlung mit Licht setzen einige Substanzen Elektronen frei). Es gab z.B. die **spezifische Wärme**, die seit 1819 nach der Regel von Dulong-Petit abgeschätzt wurde:

$$C_V \approx 25 \text{ J/mol}$$

Diese Regel funktioniert ganz gut, besonders bei Metallen bei Zimmertemperatur, aber es gibt durchaus Substanzen, bei denen die spezifische Wärme viel niedriger ist und bei denen C_V bei tiefen Temperaturen ganz verschwindet, was mit der klassischen Beschreibung nicht erklärbar ist.

Wie lautet dann die klassische Theorie?

1 mol Festkörper besteht aus N Massenpunkten, die um ihre Gleichgewichtslagen schwingen. Der Festkörper besitzt $3N$ Freiheitsgrade oder Eigenschwingungen. Auf jeden Freiheitsgrad entfällt die mittlere kinetische Energie: $\frac{1}{2} kT = \frac{1}{2} RT/N_A$ (Äquipartitionsprinzip). Da bei harmonischen Schwingungen die potentielle Energie im Mittel gleich der kinetischen Energie ist, so entfällt auf jeden Freiheitsgrad eine mittlere Gesamtenergie von kT . So beträgt der Energieinhalt U pro mol Festkörper:

$$U = 3N_A kT = 3RT$$

Weil $C_V = (dU/dT) = 3R \approx 25 \text{ J/mol}$.

Das zweite Problem der Thermodynamik war das des schwarzen Strahlers – oder der Hohlraumstrahlung.

Mit Kirchhoff war bekannt, dass die spezifische Strahlungsintensität $\kappa(\nu)$ durch den Quotient des Emissionsvermögens $E(\nu)$ und des Absorptionsvermögens $A(\nu)$ gegeben ist:

$$\kappa(\nu) = E(\nu)/A(\nu)$$

Da $\kappa(\nu)$ des Mediums bei gegebener Frequenz nur von T abhängt, muss das auch für den Quotient gelten. Während $E(\nu)$ und $A(\nu)$ alleine gesehen natürlich sehr stark von den Eigenschaften des Mediums abhängen, darf der Quotient nur noch eine Funktion von Frequenz und Temperatur sein. Wenn wir jetzt an einen Körper denken, dessen Absorptionsvermögen für alle Frequenzen gleich 1 ist, d.h. einen Körper, der die gesamte Strahlung restlos absorbiert – und zwar im gesamten Frequenzbereich – ohne etwas vom Licht zu reflektieren oder transmittieren, dann hat man einen **absolut schwarzen Körper**; die spezifische Strahlungsintensität, $\kappa(\nu)$ ist überall identisch zum Emissionsvermögen, $E(\nu)$.

Der schwarze Körper oder schwarze Strahler stellt somit ein besonders einfaches Strahlungsphänomen dar, und die klassische Fragestellung lautete: Wie viel Energie gibt der schwarze Strahler als Strahlung ab?

Maxwell und Herz hatten gezeigt, dass elektromagnetische Strahlung sich als Wellen ausbreiten und Rayleigh und Jeans postulierten, dass die Strahlung sich als stehenden Wellen im Hohlraum des Körpers befinden müsste. Durch das Zählen von möglichen Schwingungen kamen sie auf das folgende Gesetz:

$$\kappa(\nu) = (k\nu^3/c^2)(T/\nu)$$

Diese Form stimmt einerseits mit dem Wien'schen Verschiebungsgesetz überein [$\kappa(T, \nu) = (k\nu^3 f(\nu/T))$] und ist somit formal zulässig, andererseits widerspricht sie aber dem Experiment. Wegen der Proportionalität zu ν^3 ist von einem Maximum der Strahlenintensität bei mittleren Frequenzen gar keine Rede, vielmehr tritt das Phänomen ein, wofür Ehrenfest den Namen „Ultraviolett Katastrophe“ prägte.

Planck gelang es dann Dezember 1900 ein Strahlungsgesetz aufzustellen, das in allen Temperaturbereichen die experimentell gefundenen Funktionen der Frequenz wiedergeben konnte. Was Planck suchte war eine Art Diskontinuität, die das hochfrequente Licht „auslöschen“ könnte. Er fand es in dem er an der Stelle, der aus dem Äquipartitionstheorem mittlere Energie kT pro Freiheitsgrad der Schwingung den folgenden Ausdruck einsetzte:

$$\frac{h \cdot \nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Mit diesem Ausdruck schreibt sich die spezifische Intensität dann wie folgt:

$$\kappa(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Bei der Rechnung ging er vor wie der Mathematiker, der das bestimmte Integral einführen will, in dem er eine Zerlegung in immer kleinere Stücke unternimmt – aber dabei entdeckte, dass die „Stücke“ nicht unendlich klein gemacht werden konnten.

Oktober 1900 liegen somit drei Strahlungsformeln vor:

Die Rayleighsche: $\kappa(\nu, T) \sim \nu^2 kT$

Diese ist theoretisch gut begründet und für kleinere Frequenzen richtig.

Die Wiensche: $\kappa(\nu, T) \sim \nu^3 \exp(-h\nu/kT)$

Diese ist theoretisch unverstanden aber für hohe Frequenzen richtig.

Die Plancksche: $\kappa(\nu, T) \sim \nu^3 / [\exp(h\nu/kT) - 1]$

Diese ist zwar theoretisch noch unverstanden aber für alle Frequenzen richtig.

Die Unterschiede ergeben sich aus der Auffassung der Entropie des Systems, die zu unterschiedlichen mittleren Energien eines Oszillators (für die Hohlraumstrahlung) führen:

	Rayleigh	Wien	Planck
E =	$\eta e^{-\epsilon/Kt}$	kT	$\epsilon / (e^{\epsilon/kT} - 1)$

Es gab zu der Zeit einen Streit zwischen der Boltzmannschen Schule und der Planckschen über die mechanistische Deutung (Boltzmann) der thermodynamischen Hauptsätze.

Als Planck jetzt die Frage nach der mittleren Oszillatorenergie als **Frage nach der statistischen Verteilung der Energie auf die Oszillatoren einer bestimmten Frequenz** behandelte, schwenkte er im Grunde auf die Boltzmannsche Deutung um – er verwendete jedoch eine andere Statistik als die Boltzmannsche.

Nehmen wir als Beispiel an, wir sollen 3 gleiche Quanten auf zwei gleiche Kästen verteilen, dann hätten wir nach Boltzmann $2^3 = 8$ Unterscheidbare Fälle:

Kasten 1	Kasten 2
A B C	
A B	C
B C	A
C A	B
A	B C
B	A C
C	B C
	A B C

Wir gehen somit von **unabhängigen und unterscheidbaren** Quanten aus.
Bei Planck gab es aber nur vier Fälle:

Kasten 1	Kasten 2
•••	
••	•
•	••
	•••

Planck ist somit von **unabhängigen und un-unterscheidbaren** Quanten ausgegangen (hat somit verfrüht eine Bose-Einstein-Statistik eingeführt).

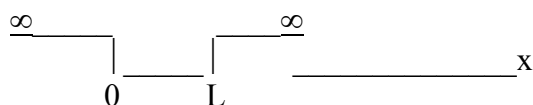
Überhaupt schien die Geburt der Quanten etwas verfrüht zu sein. Es wird behauptet, dass Planck die Weite seiner Formulierung gar nicht erkannte, und dass erst Einstein durch seine Erklärung für den Lichtelektrischen Effekt (1906) und die Anomalien der spezifischen Wärme die korpuskulare Natur des Lichtes „richtig“ wieder einführte.

Wir haben hier den Wirkungsquant über die statistische Thermodynamik eingeführt, jetzt werden wir ihn dort einsetzen, wo er am Wichtigsten ist, in der Atom- und Molekültheorie. Wir werden jetzt von diskreten Zuständen reden, und wir werden eine Reihe von „Quantenzahlen“ einführen. Beide Phänomene sind charakteristisch für die Quantenmechanik – und für die klassische Mechanik fremd. In der klassischen Mechanik sind im Prinzip alle Energien möglich, und statt von Quantenzahlen wird dort über „Erhaltung von Bewegungsgrößen“ gesprochen, wie z.B. Energie, Impuls oder Drehimpuls in einem ungestörten System.

Wir werden mit dem Bohrschen Wasserstoffmodell anfangen und dann auf die Grundlagen der Quantenmechanik zu sprechen kommen, aber bevor wir damit ernsthaft anfangen, werde ich an Hand von einem einfachen physikalischen Modell zeigen, warum die Quantisierung ihren Einzug in die mikroskopische Welt genommen hat.

Als Beispiel betrachten wir die Bewegung eines Teilchens in einem Kasten (Particle in a box). Zuerst suchen wir die Energie des Systems. Diese kann allgemein in potentielle und kinetische Energie aufgeteilt werden.

In dem Beispiel soll innerhalb des Kastens die potentielle Energie Null sein, sodass nur die kinetische Energie zu berücksichtigen ist. Außerhalb des Kastens sei die potentielle Energie ∞ groß, weshalb das Teilchen nicht durch die Wände drängen kann, es ist im Kasten eingesperrt. Bei einem Kasten verstehen wir normalerweise etwas räumliches – oder dreidimensionales – aber um die Mathematik einfach zu halten, werden wir hier den 1-Dimensionalen Fall betrachten.



$$E = T + V \quad \rightarrow \quad T = \frac{1}{2} m \cdot v_x^2 = p_x^2 / 2m$$

Die Energie des Teilchens im Kasten ist die Summe der kinetischen und potentiellen Energien. Weil aber V im Kasten $\equiv 0$ ist) spielt nur die kinetische Energie eine Rolle; für ein Teilchen lässt sie sich schreiben: die halbe Masse mal Geschwindigkeit im Quadrat oder (mit $p_x \equiv mv_x$) der halbe Impuls im Quadrat durch die Masse geteilt.

Quantenmechanisch gilt (die „Übersetzung“ in die quantenmechanische Sprache lautet):

$$x = x$$

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \hat{p}_x$$

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} = \hat{H} \quad \text{Hamiltonoperator}$$

Mit dem Hamiltonoperator wird die quantenmechanische Energiegleichung (die Schrödingergleichung) formuliert:

$$H \psi = E \cdot \psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi = E \Psi$$

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi = 0$$

Die Schrödingergleichung ist eine Differentialgleichung. Man sieht, dass die zweite Ableitung proportional zur Funktion selber (mit umgekehrtem Vorzeichen) sein muss. Eine gute Lösung wäre daher eine Kreisfunktion. Die allgemeine Lösung lautet:

$$\psi = A \cdot \sin(bx) + B \cdot \cos(bx)$$

sie stellt eine Linearkombination der Kreisfunktionen dar. Dies ist die „mathematische“ Lösung der Differentialgleichung. Um eine physikalisch sinnvolle Lösung zu finden, müssen die physikalischen Randbedingungen berücksichtigt werden: Die Amplitude der Funktion ψ muss an den Wänden des Kastens ($x = 0$; $x = L$) 0 sein, weil diese Wände eben undurchdringlich sind.

Für $x = 0$ gilt:

$$\begin{aligned} \sin(0) = 0 &\rightarrow A \text{ ist unbestimmt.} \\ \cos(0) = 1 &\rightarrow B \equiv 0 \end{aligned}$$

somit ist die Lösung der Differentialgleichung:

$$\psi = A \cdot \sin(bx)$$

Mit dieser Lösung kann man die zweite Ableitung nach x berechnen und in die Gleichung einsetzen:

$$\frac{d^2 (A \cdot \sin bx)}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(\frac{d(A \cdot \sin bx)}{dx} \right) = \frac{d}{dx} (Ab \cdot \cos bx) = -Ab^2 \cdot \sin bx = -b^2 \cdot \Psi$$

$$\Rightarrow -b^2 \cdot \Psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \Rightarrow b^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \Rightarrow \Psi = A \cdot \sin \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} x$$

Weil die Amplitude auch bei $x=L$ 0 sein muss, erhält man:

$$\Psi = A \cdot \sin \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} L = 0$$

Daraus erhält man, weil die Sinusfunktion 0 wird, wenn das Argument ein Vielfaches von π ist:

$$\left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} L = n \cdot \pi \quad n = (0), 1, 2, 3, \dots$$

und somit

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

Durch die **Begrenzung** des Systems (hier durch die undurchdringlichen Wände bei $x = 0$ und $x = L$) werden die Lösungen der Energiegleichung „diskretisiert“ – es gibt nur **diskrete** Lösungen. Ein begrenztes System kann nur ganz bestimmte Energien annehmen oder besitzen. Diese **Zustände** werden durch bestimmte **Quantenzahlen** charakterisiert (hier n); und zu den diskreten Energien (oder **Eigenwerten**) gehören charakteristische **Wellenfunktionen** (oder **Eigenfunktionen**), in diesem Falle:

$$\psi_n = \left(A \cdot \sin \left(\frac{2mE_n}{\hbar^2} \right)^{1/2} x \right) = A \cdot \sin \frac{n\pi x}{L}$$

Um die Konstante A zu ermitteln, berücksichtigt man eine Interpretation der Wellenfunktion von **Born**, der postulierte, dass das Quadrat der Wellenfunktion ein Maß für die Wahrscheinlichkeit darstellt, mit der das Teilchen im Energiezustand n zwischen den Koordinaten x und $x + dx$ anzutreffen ist.

In unserem Fall muss somit das Integral von $x = 0$ bis $x = L$ über alle diese Wahrscheinlichkeiten gleich 1 sein – wir gehen ja davon aus, dass das Teilchen sich im Kasten befindet:

$$\int_0^L \psi_n^2 dx = 1 \Rightarrow A^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1 \Rightarrow A = \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2}$$

Somit erhält man für die jeweiligen Energien E_n und die dazugehörigen Wellenfunktionen ψ_n :

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2}; \quad \psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

Im Gegensatz zum Teilchen im Kasten steht das Elektron im Wasserstoffatom unter der anziehenden Wirkung eines Coulomb-Potentials; es besitzt also neben der kinetischen auch potentielle Energie und die Schrödinger-Gleichung wird entsprechend komplizierter. Die räumliche Ausdehnung des Atoms erfordert auch 3 Quantenzahlen statt die eine für den 1-dimensionalen Kasten. Im Falle eines Zentralpotentials (wie das Coulombpotential) lohnt es sich, von **kartesischen Koordinaten** (x, y, z) auf **polare Koordinaten** (r, φ, θ) umzuwechseln. Die drei Quantenzahlen werden beim Wasserstoffatom n (Hauptquantenzahl), ℓ (Nebenquantenzahl) und m (magnetische Quantenzahl) genannt. n bezieht sich auf den Abstand vom Kern (r), ℓ und m auf die entsprechenden Winkel φ, θ. Die möglichen Werte der Quantenzahlen sind unten aufgelistet:

Hauptquantenzahl	n = 1, 2, 3,	Alle ganze Zahlen > 0
Nebenquantenzahl	ℓ = 0, 1, 2, ..., (n-1)	insgesamt n-1 Werte
Magnetische Quantenzahl	m = ℓ, ℓ-1, ℓ-2, ... -ℓ+1, -ℓ	- 2ℓ+1 Werte

Alle diese Zahlen sind ganzzahlig.

n hängt wie gesagt mit dem Radialanteil der Wellenfunktion zusammen und damit mit der Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem bestimmten Abstand vom Kern anzutreffen. Die Quantenzahlen ℓ und m beziehen sich auf den Bahndrehimpuls des Elektrons und somit auf die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion. Der Bahndrehimpuls des Elektrons ist gegeben durch

$$|\mathbf{L}| = \hbar[\ell(\ell + 1)]^{1/2}$$

Die Zahl m gibt die Komponente des Drehimpulses in einer bestimmten Richtung an. Auch die Einstellungsmöglichkeiten des Drehimpulses sind gequantelt, d.h. der Drehimpulsvektor kann nur ganz bestimmte Richtungen im Raum anpeilen:

$$L_z = m \cdot \hbar$$

Bei Einelektronen-Atomen – wie Wasserstoff – hängt die Energie des Elektrons in einem bestimmten Zustand ausschließlich von der Hauptquantenzahl n ab, ist also unabhängig von ℓ. Die Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom entspricht somit dem Bohrschen Atommodell. Besitzt ein Atom jedoch mehrere Elektronen, dann wird deren Energie auch durch ℓ bestimmt, weil die Elektronen miteinander wechselwirken: Je kleiner ℓ ist, desto geringer ist die Energie des betreffenden Elektrons. m trägt nur zur Energie bei, wenn sich das Atom in einem elektrischen oder magnetischen Feld befindet.

Für die Bezeichnung der einzelnen **Zustände** oder **Terme**, wird eine **Termsymbolik** eingeführt, mit Buchstaben, die sich auf die Form von Spektrallinien beziehen:

s	für	ℓ = 0	sharp
p	für	ℓ = 1	principal
d	für	ℓ = 2	diffuse
f	für	ℓ = 3	fundamental
g	für	ℓ = 4	

Weil es zu jeder Hauptquantenzahl eine bestimmte Anzahl von Zuständen gibt, hat man sehr früh ein Schalenmodell des Atoms eingeführt. Zu jeder Hauptquantenzahl gehört eine Schale, die mit unterschiedlich vielen Elektronen aufgefüllt ist.

Die vorläufige Quantentheorie, die in den Jahren 1913-1918 entstanden war, führte zu Deutung der atomaren Serienspektren in ihrer n, ℓ -Ordnung und zur Abschätzung der Spektraltermine. Sie führte zu einem gewissen Verständnis für das Periodensystem über die Schalen, aber die Feinstruktur der Terme, deren Verhalten in einem äußeren Magnetfeld und der Grund, warum die Schalen bei unterschiedlich vielen Elektronen voll waren, wurde nicht verstanden.

Die Deutung der einfachen Spektren schien einen alten Wunsch der Erfüllung nahegebracht zu haben, den Wunsch, das Atom zu begreifen, und damit die Hoffnung, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe zu verstehen. Sogar mit sehr einfachen Voraussetzungen zu verstehen, nämlich mit dem Wissen über Masse (m) und Ladung ($-e$) des Elektrons, sowie der Ladung ($+Ze$) des Kerns. (Da der Kern im Wesentlichen ruht, geht die Kernmasse kaum in die Beschreibung der atomaren Eigenschaften ein. Dazu kam allerdings die (frühe) Quantentheorie und ihre Konstante h . Die Ladungszahl Z erschien so als einzige Variable für die Charakterisierung der Atomeigenschaften. Bohr hat 1921/1922 eine solche Deutung der physikalischen und chemischen Eigenschaften in Zusammenhang mit den einfachen Spektren versucht – insbesondere eine Deutung des Periodensystems der Elemente, das die Chemie der heteropolaren Bindungen stärker betont als die der homopolaren. Bohrs Deutung war keine deduktive Ableitung, sie benutzte vielmehr unerklärte Erfahrungstatsachen und war vielleicht am ehesten eine Art großartige Schau – aber sie schien den richtigen Weg zu weisen. Die Schwierigkeiten wurden zurückgedrängt (oder verdrängt), die Periodenlänge 2, 8, 18, 32 in einer später nicht mehr haltbaren Weise auf Symmetriegesichtspunkte zurückgeführt. Bohrs Deutung der atomaren Eigenschaften wurde damals als eine Art **Höhepunkt der Quantentheorie** empfunden und darf heute noch als ein Höhepunkt der älteren Quantentheorie, der Macht des Korrespondenzprinzips, angesehen werden. Aber kurz danach wurde man sich der Schwierigkeiten dieser älteren Quantentheorie mehr und mehr bewusst, so dass 1922 sogar von einer **Krise** gesprochen wurde. Stolz und Zweifel lagen sehr nahe beieinander.

Beeindruckt durch das Rutherfordsche Atommodell war Bohr von der Aussicht fasziniert, die Eigenschaften der chemischen Elemente mittels einer einzigen Zahl, der Ladungszahl des Kerns, zu verstehen.

In der zweiten Abhandlung der Trilogie von 1913 nahm er Elektronenringe an, deren Besetzungszahlen er der chemischen Erfahrung anpasste; so bekam Li einen inneren Ring mit zwei, einen äußeren mit einem Elektron, C einen äußeren Ring mit 4 Elektronen. Die energetischen Abschätzungen entsprachen aber nicht der Wirklichkeit, da Bohr Kreisbahnen mit Drehimpuls \hbar je Elektron annahm.

Die Ringe sind von innen nach außen gezählt.

Man sieht, wie die Valenzzahl ihn leitete.

Das Schema von 1913 enthält wichtige Bestandteile der späteren Deutung.

Die der Vorstellung abgeschlossener Schalen entsprechende Nummerierung der optischen Spektren der Alkali-elemente Li, Na, K, Rb, Cs mit $n = 2, 3, 4, 5, 6$ brachte Bohr 1921 in seiner Darstellung des Periodensystems der Elemente.

Bohr trug 1921/1922 gelegentlich über den Bau der Atome und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente vor, so z.B. in Juni auf Einladung von Born und Franck in Göttingen. Es waren sechs wohlgefüllte Abende, an denen er vortrug, und ein Abend an dem diskutiert wurde. In Göttingen waren u.A. anwesend: Sommerfeld, Landé, Ehrenfest, Pauli, Heisenberg und Hund.

Bohr sprach, wie auch sonst, ziemlich undeutlich und war in den hinteren Reihen, wo die jüngeren sitzen mussten, oft schwer verständlich, was Spannung und Interesse aber nur erhöhte. Der Zauber der historischen Stunde lässt sich nicht zurückrufen. Die bald auftauchende Bezeichnung „Festspiele“ deutet aber an, wie die Veranstaltung damals empfunden wurde.

Man kann Bohrs Auffassung vom Periodensystem der chemischen Elemente so zusammenfassen: Eine Elektronenschale mit den Quantenzahlen n , ℓ ist mit $2n^2$, die ganze Gruppe mit der Quantenzahl n also mit $2 \cdot n \cdot n$ Elektronen endgültig abgeschlossen; vorläufige Abschlüsse werden bei $4 \cdot 2$, $6 \cdot 3$ Elektronen erreicht. Der Grund für den Abschluss wird im Entstehen einer besonders symmetrischen Anordnung gesehen. Die Periodenlängen sind aber der Reihe nach nicht 2, 8, 18, 32 sondern 2, 8, 8, 18, 18, 32 weil bei den äußeren Elektronen, die in einem dem Coulombschen sehr unähnlichen Kraftfeld laufen, die Bahnen $3d$, $4d$, $5d$, . . . $4f$, $5f$ lose gebunden sind, während bei den inneren Elektronen, die in einem Coulomb-Ähnlichen Kraftfeld laufen, die energetische Reihenfolge hauptsächlich durch n bestimmt wird; so folgt bei äußeren Elektronen $3d$ auf $4s$, $4d$ auf $5s$, $4f$ auf $6s$ und $5d$. Das Periodensystem wird also aus einer (mit Symmetriegesichtspunkten unvollkommen motivierten) Abschlussregel und aus energetischen Abschätzungen erklärt.

Während des Vortrags von Bohr entrollte der Assistent eine große Bildtafel mit schön gezeichneten Ellipsen- und Rosettenbahnen, wie sie damals an mehreren Stellen gedruckt wurden; er zeigte weiterhin das Periodensystem, in dem Elemente mit homologen Eigenschaften durch Striche verbunden sind und der Ausbau innerer Schalen durch Einrahmung bezeichnet sind.

Bohr hat damals auch angedeutet, dass der Ausbau der $4f$ -Schale bei 70 Elektronen beendet sein sollte, dass also das noch nicht entdeckte Element 72 nicht, wie man damals meinte, eine „besonders seltene Erde“ sei, sondern Eigenschaften haben müsse, die dem des Zirkonium oder Thorium ähnlich seien. Das Element wurde einige Monate später von D. Coster und G. v. Hevesy in Zirkonium-Mineralien aufgefunden und nach Kopenhagen (Lat.: Hafnia) Hafnium genannt.

So eindrucksvoll der Bohrsche Entwurf auch war, so konnten doch die noch ungelösten Fragen nicht übersehen werden. Es war nicht überzeugend gezeigt, wie die Forderung symmetrisch orientierter Gruppen von Elektronen den vorläufigen oder endgültigen Abschluss solcher Gruppen (Schalen) bestimmen konnte [der Abschluss hatte, wie wir gleich besprechen werden, ja ganz andere Gründe]. Über die Dublett- oder Triplett-Struktur der Terme wurde hinweggesehen; sie wurden nur sehr allgemein durch die Wechselwirkung mit den übrigen Elektronen und die so bedingte Abweichung vom Zentralfeld erklärt. Mit dieser Feinstruktur der Terme hingen offensichtlich die anomalen Zeeman-Effekte zusammen. Ihre Analyse schien, wie auch die Verteilung der Vielfachheiten der Terme auf die Elemente, Modellvorstellungen nahezulegen, die nicht recht zu den übrigen Vorstellungen passten.

Als einen Abschluss der frühen Quantentheorie kann man die Bornsche Vorlesung im WS 1923/24 ansehen [Vorlesung über Atommechanik I, Berlin 1925]. Diese Vorlesung war der Versuch einer deduktiven Theorie des Atoms, der die Grenzen abstecken sollte, bis zu denen die damaligen Prinzipien sich bewährten. Die Konklusion war, dass „der Weg zur endgültigen Quantenmechanik noch weit“ sei. Eine Meinung, die von vielen Forschern geteilt wurde. Sie war falsch. 3 Jahre später gab es schon die moderne Quantenmechanik.

1921 wusste man: Atome mit einem äußeren Elektron haben Dublett-Terme. Atome mit zwei äußeren Atomen haben Einfach-Terme und Triplett-Terme. Einfachlinien zeigen normalen Zeeman-Effekt (Sommerfeld und Debye haben 1916 diesen normalen Zeeman-Effekt in die Quantentheorie einbezogen. Dubletts und Triplets haben jedoch anomale Zeeman-Effekte. Die Systematik der anomalen Zeeman-Effekte wurde im wesentlichen von E. Back (seit 1920 in Tübingen) und A. Landé (1920-1922 in Frankfurt, dann in Tübingen) geleistet.

Drehimpuls halbzahlig ?

Ende 1921 versuchte W. Heisenberg eine Deutung der Erscheinungen: Wenn ein Elektron zu einem Atom neu hinzukommt, so gibt es infolge der Wechselwirkung mit den vorhandenen Elektronen – dem „Atomrest“ oder „Atomrumpf“ – etwas von seinem Drehimpuls ℓ (in Einheiten von \hbar), nämlich $\frac{1}{2}$ (dieser Einheit), an dem Rest ab und behält $\ell - \frac{1}{2}$. Bei zwei Elektronen außerhalb einer edelgasähnlichen Schale ergab das für den Rest zwei Möglichkeiten mit den Drehimpulsen 0 und 1. Durch Zusammensetzung mit dem Drehimpuls des äußeren Elektrons entstand in einen Falle das Singulett-System, im anderen Falle das Triplett-System $j = \ell, \ell-1, \ell-2$.

Die daran anschließende Deutung der anomalen Zeeman-Effekte blieb jedoch unbefriedigend. Fruchtbar blieb allerdings die Deutung der Spektren bei zwei Elektronen mit den Restdrehimpulsen 0 und 1 und allgemein die Annahme eines vom Elektron herrührenden Drehimpulses von $\frac{1}{2}$, der nicht in seinen Bahndrehimpuls eingeht und der vorher nicht im Atom vorhanden war.

Diese Überlegungen und die Art, wie Vektoren zusammengesetzt werden müssen, um die Spektren zu erklären, nannte Runge einmal das „Hexen-Einmaleins“.

Nicht alle schoben aber den eigentlichen zusätzlichen Drehimpuls dem Atomrest zu. Pauli gab Ende 1924 Gründe dafür an, dass der Drehimpuls des Atoms nur von den äußeren Elektronen herrühre, dass insbesondere bei Alkalien das eine äußere Elektron Sitz dieses Drehimpulses sei, und auch die magnetische Anomalie sei Folge „einer eigentümlichen, klassisch nicht beschreibbaren Art von Zweideutigkeit der quantentheoretischen Eigenschaften des Leuchtelektrons.“

So nahe war Pauli am Spin, und so hat er an ihm vorbeigedacht.

Der Grund, warum die alte Quantentheorie bei diesen Systemen versagte, lag aber nicht an der Theorie sondern an den Eigenschaften von Elementarteilchen – nämlich, dass Elektronen außer Masse, Energie und Ladung noch eine vierte Eigenschaft haben: Den **Spin oder Eigendrehimpuls**. Auch Paulis „Ausschlussprinzip“ gab es damals schon – aber anders begründet wie heute.

Pikanterweise wollte der junge holländische Physiker R. Kronig 1925 bei einem Besuch beim Landé in Tübingen die Idee des Elektronen-Eigendrehimpulses mit Pauli diskutieren – aber auf Anraten von Pauli ließe er seine Idee wieder fallen.

Dazu ein Auszug aus **Theoretical Physics in the twentieth Century, A Memorial Volume to Wolfgang Pauli**. Ed. M. Fierz und V.F. Weisskopf (Interscience Publishers Inc., New York 1960], aus dem Beitrag von R. Kronig (aus Delft):

On 7. January 1925, at the age of 20 and inexperienced in many ways, I arrived in the small picturesque German University town of Tübingen, taking lodgings at the Hotel zum Goldenen Ochsen. I had gone there as travelling fellow of Columbia University with the intention of visiting Landé and Gerlach, who held chairs in theoretical and experimental physics, respectively, at the university and of meeting Back. At the Institute of Physics I was kindly received by Landé with the remark that I was coming at a very opportune moment since he was expecting Pauli the following day. In fact Pauli had written him a long and very interesting letter, which he gave me to read Looking forward to meeting Pauli, I eagerly read the letter which Landé had lent me on my arrival. This letter actually contained an exposition of the exclusion principle in a clear and critical style so characteristic of its author. It set forth that in an atom in a strong magnetic field **each** electron should be classified by **four** quantum numbers **such as were used to label the terms of an alkali atom due to the excitation of the valence electron**, namely the total quantum number n , the azimuthal quantum number ℓ , and two quantum numbers m_1 and m_2 . Of these m_1 represented the component of angular momentum in the direction of the magnetic field, being the sum of the compo-

ment m_ℓ of the orbital angular momentum ℓ and of the component $m_s = \pm \frac{1}{2}$ of the angular momentum $s = \frac{1}{2}$, which was previously mentioned and in the case of the alkalis had hitherto been assigned to the atomic core. On the other hand, $m_2 = m_\ell + 2m_s$ represented the magnetic interaction energy with the external field, in suitable units. In addition, the hypothesis was made that in a state labelled by a given set of values of the four quantum numbers there is room for one and only one electron. On the basis of these assumptions a great many facts immediately fell into line. The maximum occupational number of the shells introduced by Bohr in his theory of the periodic system follow directly from them. By regarding the quantities Σm_1 and Σm_2 for all the electrons of the atom as furnishing respectively the total angular momentum and the component of the angular momentum in the direction of the field, it furthermore became possible to predict which multiplets can arise if the number of electrons with given n and ℓ is known. Thus it is an immediate consequence that a closed shell has $L = S = 0$ and that a closed shell from which k electrons have been removed gives the same manifold of multiplets as a shell containing k electrons. In particular, the observed doublet structure of the X-Ray levels thus became intelligible, since for them the possible presence of loosely bound electrons between these and the inner electrons in general being too weak to manifest itself. . . .

It is a unique experience to meet a creative mind at its sources, an experience which one does not easily forget. Pauli's letter made a great impression on me and naturally my curiosity was aroused as to the meaning of the fact that each individual electron of the atom was to be described in terms of quantum numbers familiar from the spectra of alkali atoms, in particular the two angular momenta ℓ and $s = \frac{1}{2}$ encountered there. Evidently s could now no longer be attributed to the core, and it occurred to me immediately that it might be considered as an intrinsic angular momentum of the electron. In the language of the models which before the advent of quantum mechanics were the only basis for discussions one had, this could only be pictured as due to a rotation of the electron about its axis. Such a picture, it is true, was subject to a number of serious difficulties, yet it was a fascinating idea and the same afternoon, still quite under the influence of the letter I had read, I succeeded in deriving with it the so-called relativistic doublet-formula . . .

On reporting my findings to Landé he said I should surely tell them to Pauli when he came.

On the next day we went to fetch Pauli from the station. For some reason I had imagined him as being much older and as having a beard. He looked quite different from what I had expected, but I felt immediately the field of force emanating from his personality, an effect fascinating and disquieting at the same time. At Landé's institute a discussion was soon started, and I also had occasion to put forward my ideas. Pauli remarked: "Das ist ja ein ganz witziger Einfall", but did not believe that my suggestion had any connection with reality !

Auch Bohr, den Kronig später auf seiner Rundreise besuchte, wollte nichts davon wissen – so blieb Kronigs Gedanke eine nicht veröffentlichte gute Idee – bis Pauli sie wieder aufgriff.

Ein Problem damals war, dass man als Nukleonen Protonen und Elektronen vermutete – ein weiteres Problem war die Bohrsche Philosophie der Korrespondenz. Die alte Quantentheorie war auf der Frage aufgebaut: Wie ändert sich die Beschreibung eines klassischen Systems wenn h nun eine Rolle spielt? - und im klassischen System gibt es kein Raum für halbzahlige Drehimpulse.

Erst in Gesprächen zwischen G.E. Uhlenbeck und S. Goudsmit im Herbst 1925 entstand die endgültige Hypothese des Elektronenspins. Bohr glaubte jetzt an dem Spin; Pauli lehnte ihn aber noch ab, weil Theorie und Experiment bei den Dublett-Aufspaltungen zu weit auseinander

der klafften. Erst als L.H. Thomas (1926) in Kopenhagen die Unstimmigkeit behob, erkannte auch Pauli den Spin an.

Mit dem Vektormodell, dem Paulischen Ausschließungsprinzip und dem Spin des Elektrons war eine abgeschlossene Theorie der Atomspektren entstanden.

Durch die Einführung des Elektronenspins konnten aber nicht nur die Feinstruktur der Spektrallinien und die Zusammenhänge im Periodensystem, die wir noch besprechen werden, erklärt werden. Weiterhin erlaubte sie die Deutung eines berühmten Experiments, das Stern und Gerlach 1922 durchführten. Sie ließen einen Atomstrahl aus Silberatomen durch ein in z-Richtung inhomogenes Magnetfeld laufen und stellten fest, dass zwei Teilstrahlen entstanden. 1927 wurde der Versuch wiederholt, diesmal mit Wasserstoff – und mit dem selben Ergebnis. Das Elektron im Wasserstoff hat im elektronischen Grundzustand $\ell = 0$ (s-Orbital) und wir würden keine Aufspaltung wegen des Bahndrehimpulses erwarten. In Silber gibt es auch ein einzelnes Elektron in der äußeren Schale mit Bahndrehimpuls $\ell = 0$, man könnte sich aber vielleicht vorstellen, dass aus „unerklärlichen Gründen“ oder durch Wechselwirkung des Elektrons mit dem Rumpf, das Elektron sich in einem Zustand mit $\ell = 1$ befinden sollte – dann aber sollte es drei Signale geben (mit $m = -1, 0, +1$). Mit dem Elektronenspin $\frac{1}{2}$ (in \hbar -Einheiten) und die Einstellung $\pm \frac{1}{2} \hbar$ im Magnetfeld, lässt sich das Experiment sehr einfach erklären.

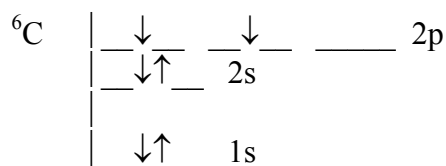
Die Halbzähligkeit des Elektronenspins ist übrigens auch für das Entstehen des Pauliprinzips verantwortlich:

Zwei Elektronen eines Systems dürfen nicht in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen.

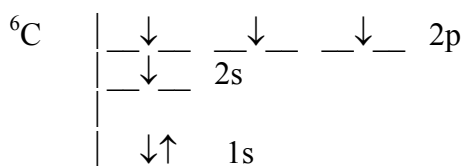
Elektronen sind Fermionen. Wären Elektronen Bosonen (mit einem ganzzahligen Spin) würde die Welt ganz anders aussehen !

Nach dem Pauliprinzip kann man jetzt die einzelnen Zustände (Orbitale) mit Elektronen auffüllen und genau berechnen, wie viele Elektronen in jede Schale passen.

An Hand eines detaillierten Energieniveau- (oder Term-) Schema des Kohlenstoffatoms ${}^6\text{C}$ können wir unter Einhaltung des Pauli-Prinzips und der Hund'schen Regel die einzelnen Zustände mit Elektronen auffüllen:

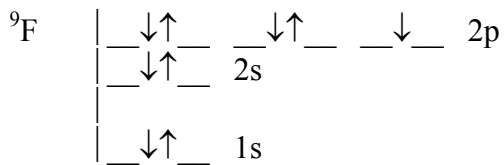


Man sieht, dass der Energieunterschied zwischen den 2s- und 2p-Termen viel kleiner ist als der Unterschied zwischen 1s und 2s. Es muss somit nicht sehr viel Energie hinzugeführt werden, um ein Elektron aus dem 2s- in einen 2p-Term zu versetzen. Diese Energie kann z.B. durch das Eingehen einer chemischen Bindung aufgebracht werden:



Die besetzten 2-Niveaus können verschiedene Linearkombinationen eingehen. Man spricht von sp^3 -, sp^2 -, oder sp -Hybridisierung.

Werden mehr Elektronen „aufgefüllt“ kann das so aussehen, wie beim ${}^9\text{F}$:



Es fehlt nur noch ein Elektron, dann sind alle Zustände mit der maximalen Zahl von Elektronen aufgefüllt. Man sagt: Die Schale ist dann voll.

Durch Zufuhr von Energie können Atome aus ihrem Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt werden. Dies ist eine Erscheinung der **Spektroskopie** (wenn die Energie in Form von Licht (elektromagnetischer Strahlung) angeboten wird). Die Grundlagen der Spektroskopie sollen später angeschnitten werden.

Nach 1926 hat man die Vorstellung von einer Elektronenbahn im klassischen Sinne aufgegeben. Dies hängt mit der von **Werner Heisenberg** formulierten **Unschärferelation** zusammen, wonach Ort und Impuls (oder Zeit und Energie) nicht gleichzeitig beliebig exakt gemessen werden können (weil das Messen einen Eingriff in das System darstellt). Die Wellenfunktionen ähneln natürlich schon den Bohrschen Bahnen, aber eine konkrete Aussage kann man nur über die Quadrate der Wellenfunktionen gewinnen, die ja ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeiten sind, mit denen man das Elektron in einem infinitesimalen Raumelement finden würde. Eine Abbildung von den Quadraten der Wellenfunktionen wird **Orbital** genannt. Ein Orbital ist ein Raumsegment der Elektronenhülle, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines bestimmten Elektrons 90% ausmacht.

s-Orbitale besitzen **Kugelsymmetrie**

p-Orbitale sind **Hantelförmig**

d-Orbitale sind etwas komplizierter aber weisen auch eine hohe Symmetrie auf.

Das Periodensystem.

Das Periodensystem aufzubauen, wenn das Prinzip der Elektronenstruktur bekannt ist, ist keine Hexerei; aber das Periodensystem herzuleiten aus dem Wissen über einzelne Elemente ist sehr wohl eine Kunst gewesen. Einen kleinen Einblick in diese Kunst möchte ich Ihnen hier geben, bevor wir uns auf das Periodensystem stürzen.

Trotz der auffallenden Verschiedenartigkeit der Elemente lassen sich gewisse Beziehungen und Ähnlichkeiten zwischen ihnen erkennen. Versuche zu ihrer Klassifizierung und zur Aufstellung von Gruppen verwandter Elemente wurden schon verhältnismäßig früh unternommen. So erkannte bereits **Döbereiner** 1829, dass die Atommasse des Leichtmetalls **Strontium** (Sr: 87.62 u) ziemlich genau in der Mitte zwischen den Atommassen der beiden dem Strontium **chemisch und physikalisch** sehr ähnlichen Metalle **Calcium** (Ca: 40.08 u) und **Barium** (Ba: 137.34 u) liegt. Er nannte diese drei Metalle eine **Triade** von Elementen. Wie später ebenfalls von Döbereiner gefunden wurde, bilden die Metalle **Lithium, Natrium und Kalium** sowie die reaktionsfähigen Nicht-Metalle **Chlor, Brom und Jod** weitere solche Triaden.

Richtig systematisiert wurde die Suche nach einer Periodizität nach den **Massen** (und damals noch nicht nach der Ordnungszahl) jedoch erst um 1869 von **Dmitrij Iwanowitsch Mendelejew** (1834-1907) und unabhängig von ihm **Lothar Meyer** (1830-1895), Professor der Chemie in Tübingen.

Eine periodische Wiederholung von Eigenschaften kann man z.B. an Hand der Atomvolumina feststellen. Hierbei ragen besonders die Alkalimetalle heraus. Man kann auch die Ionisierungsenergie der Elemente ermitteln: Die Energie, welche zur vollständigen Trennung des am wenigsten festgebundenen Elektrons aufzuwenden ist. Hier treten besonders die Edelgase hervor (die zu Meyer's Zeit jedoch noch nicht bekannt waren).

Dies war die Grundüberlegung von Meyer: Hauptsächlich an Hand von physikalischen Daten eine Periodizität festzustellen. Welche Eigenschaften der Elemente hängen überhaupt – wenn auch oft in recht komplizierter Weise – mit den Elektronenkonfigurationen der Elemente zusammen, und ändern sich somit periodisch mit zunehmender Massenzahl? Es sind: Atom- und Ionenradius, Brechungsindex, Dichte, Elektronenaffinität und Elektronegativität, Härte, magnetisches Verhalten, Normalpotential, Oxidationszahl, Schmelz- und Siedetemperaturen, Schmelz- Sublimations- und Verdampfungswärme, Solvationsenergie, Spektren.

Mendelejew ging sehr viel stärker von den chemischen Eigenschaften aus und war dadurch im Stande Elemente aneinander zu reihen, auch wenn es gegen die Atommassen sprach.

Das erste Periodensystem von Mendelejew ist hier abgebildet. Man erkennt viele Lücken gegenüber dem modernen System (z.B. fehlen alle Edelgase) aber eine Riesenerleistung war es trotzdem, diese Tabelle anzufertigen. Und Mendelejew ging viel weiter: Er postulierte Elemente mit bestimmten Eigenschaften, die obwohl noch unbekannt, an ganz bestimmten Stellen im Periodensystem erscheinen müssten. Ein Beispiel war das „Ekaasilizium“ – Germanium. Mendelejew erkannte auch, dass man an einigen Stellen im Periodensystem die Reihenfolge der Elemente nach wachsender Atommasse umkehren muss, um immer ähnliche Elemente untereinander stellen zu können. Das dem Chlor und Brom ähnliche, zur selben Triade gehörende Iod hat z.B. eine kleinere Atommasse als das dem Schwefel und dem Selen ähnliche Tellur.

Aus dem Vorwort zu „Grundlagen der Chemie“, Mendelejew, St. Petersburg, 1890 möchte ich hier kurz zitieren:

In der Form, welche ich hier dem periodischen Gesetz und dem periodischen System der Elemente gegeben habe, ist dasselbe auch in der ersten Auflage dieses Werkes erschienen, dass ich im Jahre 1868 begonnen und 1871 beendet hatte.

Anfangs 1869 schickte ich vielen Chemikern einen besonderen Abdruck meines Versuches zu einem System der Elemente auf Grund ihres Atomgewichts und ihrer chemischen Ähnlichkeit zu und in der März-Sitzung des Jahres 1869 machte ich der Russischen Chemischen Gesellschaft in St. Petersburg eine Mitteilung über die Korrelation der Eigenschaften mit dem Atomgewicht der Elemente. Das in dieser Abhandlung Mitgeteilte ist folgendermaßen resümiert:

1. Die nach der Größe ihres Atomgewichts geordneten Elemente zeigen eine deutliche Periodizität der Eigenschaften.
2. Elemente, die in ihrem chemischen Verhalten ähnlich sind, besitzen entweder einander nahekommende Atomgewichte (Pt, Ir, Os) oder stetig und gleichförmig zunehmende (K, Rb, Cs).
3. Die Anordnung der Elemente oder ihrer Gruppen nach der Größe des Atomgewichts entspricht ihrer sogenannten Wertigkeit.
4. Die in der Natur am meisten verbreiteten Elemente besitzen ein geringes Atomgewicht und alle Elemente mit geringem Atomgewicht charakterisieren sich durch scharf hervortretende Eigenschaften; dieselben sind daher typische Elemente.
5. Die Größe des Atomgewichts bestimmt den Charakter eines Elements.
6. Es ist zu erwarten, dass noch viele unbekannte einfache Körper entdeckt werden, z.B. dem Al und Si ähnliche Elemente mit einem Atomgewicht von 65-75.
7. Die Größe des Atomgewichts eines Elements kann zuweilen einer Korrektur unterworfen werden, wenn Analoga desselben bekannt sind. Das Atomgewicht des Te z.B. muss nicht 128 sondern 123-126 betragen.
8. Manche Analogien der Elemente lassen sich nach der Größe ihres Atomgewichtes entdecken.

Als ich im Jahre 1871 über die Anwendung des periodischen Gesetzes zur Bestimmung der Eigenschaften noch nicht entdeckter Elemente schrieb, glaubte ich die

Bestätigung meiner Folgerung nicht zu erleben. In Wirklichkeit geschah es aber anders. Damals hatte ich drei Elemente: „Eka-Bor“, „Eka-Aluminium“ und „Eka-Silizium“ beschrieben und erlebe jetzt, nachdem seit der Zeit noch keine 20 Jahre verfließen sind, die hohe Freude der Entdeckung dieser drei Elemente, die Scandium, Gallium und Germanium nach den Ländern benannt sind, in welchen die dieselben enthaltenden seltenen Mineralien aufgefunden wurden.

Heute wissen wir, dass nicht die Atommasse sondern die Ordnungszahl eines Elements oder Kernladungszahl, die Reihenfolge der Elemente im Periodensystem bestimmen. Alle Nuklide mit einer bestimmten Kernladung gehören an denselben Platz im System und bilden miteinander **ein** Element.

Ab 1913 konnten die Ordnungszahlen **experimentell** aus den Röntgenspektren der Elemente erschlossen werden, wie es von **Moseley** erkannt wurde.

Treffen in einer Kathodenstrahlröhre schnelle Elektronen auf die Anode, so werden sie dort durch die Atome des Anodenmaterials gebremst, besitzen aber immer noch so viel Energie, dass sie aus inneren Schalen Elektronen herausschlagen können. Deren Platz, wiederum, wird sofort von Elektronen eines höheren Niveaus eingenommen. Dabei sendet dieses Elektron Energie in Form von Licht aus. Da die betreffenden Energiedifferenzen ziemlich groß sind, besitzt das emittierte Licht nach der Bohrschen Beziehung ($h \cdot \nu = \Delta E$) eine hohe Frequenz, und somit eine kurze Wellenlänge; es sind Röntgenstrahlen. Durch Beugung an Kristallgittern kann das Röntgenlicht spektral zerlegt werden.

Die Verwendung von Anoden aus den verschiedenartigsten Elementen ergab, dass ihre Röntgenspektren – im Gegensatz zu den UV-Vis-Spektren – sehr einfach gebaut sind. Sie bestehen aus nur 2 bis 3 Gruppen von Linien (Serien), die als K-, L-, und M-Serien bezeichnet werden. Bis zum Zink (Ordnungszahl 30) entsteht sogar nur die K-Serie.

Wie ist das Periodensystem dann aufgebaut ?

Beim **Wasserstoff** (H, $Z=1$) wissen wir schon, welche Werte die Quantenzahlen annehmen:

$N = 1$, $\ell = 0$, $m = 0$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Die Ionisierungsenergie beträgt 13.6 eV.

Für den Aufbau der schwereren Atome sind nun sukzessive Elektronen hinzuzufügen, wobei jeweils der **tiefste Energiezustand** eingenommen wird, der nach dem Pauli-Verbot möglich ist: Zwei Elektronen dürfen nicht in allen 4 Quantenzahlen übereinstimmen.

Helium (He, $Z=2$) wurde 1860 im Sonnenspektrum (Fraunhofersche Linien) aber erst 1892 von Lord Rayleigh auf der Erde entdeckt. Das auf den Wasserstoff folgende Element Helium hat die Kernladungszahl 2 und deshalb 2 Elektronen. Beide befinden sich in der K-Schale mit $n = 1$, $\ell = 0$ und $m = 0$. Eines der Elektronen hat $m_s = + \frac{1}{2}$ das andere $m_s = - \frac{1}{2}$. Diese Konfiguration liegt tiefer als jede andere Kombination von Quantenzahlen für die beiden Elektronen (ist energetisch günstiger). Der Gesamtspin ist Null, ebenso der Gesamtdrehimpuls.

Geschrieben wird die Elektronenkonfiguration des Heliums als $1s^2$, wobei der Exponent 2 die Anzahl der Elektronen in der 1s-Schale angibt. Weil für $n = 1$ der einzig mögliche Wert für ℓ Null ist, ist die K-Schale mit den beiden Elektronen vollständig gefüllt.

Die Energie, die nötig ist, um das in unserem Modell zuletzt hinzugefügte Elektron vollständig aus dem Atom zu entfernen, heißt **Ionisierungsenergie**. Sie beträgt beim Helium 24.6 eV. Das ist ein sehr hoher Wert; er veranschaulicht, dass das **Edelgas** Helium chemisch inert ist, d.h. mit anderen Elementen praktisch nicht reagieren kann.

Lithium (Li, $Z=3$)[Gr. Lithos : Stein]. Monovalentes Metall 1817 von Arfvedson entdeckt. Das dritte Element ist Lithium mit drei Elektronen. Weil die K-Schale schon mit 2 Elektronen voll besetzt ist, muss sich das dritte Elektron in einer Schale mit höherer Energie befinden, und zwar in der L-Schale mit $n = 2$. Diese ist vom Kern viel weiter entfernt als die K-Schale mit den beiden inneren Elektronen (die Bohrschen Radien sind proportional zu n^2). Das elektrische Feld des Kerns wird durch die beiden inneren Elektronen zum Teil abgeschirmt, so dass das äußere Elektron nur einem Teil des Kernfeldes ausgesetzt ist. Seine Ionisierungsenergie beträgt auch nur 5.39 eV. Wegen dieser lockeren Bindung des äußeren Elektrons ist Lithi-

um sehr reaktiv. Das Lithium-Atom verhält sich beinahe wie ein Ein-Elektron-Atom, sein Elektronenspektrum ähnelt dem des Wasserstoffs.

Die Elektronenkonfiguration ist: $1s^2 2s^1$.

Beryllium (Be, Z=4)[Gr. Beryllos : Süß] ist divalent und wurde 1828 von **Wöhler** entdeckt. Das vierte Elektron erhält die geringste Energie im 2s-Zustand. Dieser kann durch zwei Elektronen unterschiedlicher Spinorientierungen besetzt werden. Konfiguration: $n = 2, \ell = 0, m = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}$. Ionisierungsenergien der 2s-Elektronen: 9.32 eV / 18.21 eV. Konfiguration: $1s^2 2s^2$.

Bor (B, Z=5)[Arab. Buraq] ist ein trivalentes Element, das 1808 von **Sir Humphrey Davy** entdeckt wurde.

Die 2s-Unterschale wurde beim Beryllium vollständig gefüllt und die weiteren Elektronen müssen die nächste Unterschale mit der geringsten Energie besetzen. Diese ist die 2p-Unterschale mit $n = 2, \ell = 1$ und drei mögliche Werte für m : -1, 0 und +1. Zudem kann die Spinquantenzahl m_s jeweils zwei Werte haben: $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$, so dass die 2p-Unterschale insgesamt 6 Elektronen aufnehmen kann.

Das Bor-Atom besitzt die Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^1$. Ionisierungsenergie: 8.3 eV.

Kohlenstoff (C, Z=6) ist di-, tri- und tetravalent. Vorgeschichtliche Entdeckung.

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^2$. Ionisierungspotential: 11.26 eV.

Stickstoff (N, Z=7) ist tri- und pentavalent. Es wurde 1772 von **Daniel Rutherford** entdeckt.

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^3$. Ionisierungsenergie: 14.5 eV.

Sauerstoff (O, Z=8)[aus dem Gr. : Säurebildner] wurde 1770 von **Priestley** entdeckt.

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^4$. Ionisierungsenergie: 13.6 eV.

Fluor (F, Z=9)[Lat. fluere : fließen] ist ein monovalentes, sehr stark reagierendes Element (selbst Wasser brennt in einer F_2 -Atmosphäre), das 1886 von **Moisson** isoliert wurde.

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^5$. Ionisierungsenergie: 17.4 eV.

Neon (Ne, Z=10)[Gr. Neos : neu] ist ein Edelgas, das 1898 von **Ramsay** entdeckt wurde.

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6$. Ionisierungsenergie: 21.6 eV.

Mit diesem Element ist die L-Schale voll und weitere Elektronen müssen in die M-Schale gehen. Zuerst wird die 3s-Unterschale dann die 3p-Unterschale aufgefüllt.

Natrium (Na, Z=11) ist ein monovalentes Element, das 1807 von **Davy** isoliert wurde.

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

Magnesium (Mg, Z=12)[Magnesia, Ortschaft in Griechenland] ist ein divalentes Element, das 1808 von **Davy** isoliert wurde. Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

Aluminium (Al, Z=13) ist ein trivalentes Element, das 1825 von **Ørsted** entdeckt und 1827 von **Wöhler** isoliert wurde. Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

Silizium (Si, Z=14)[Lat. Silex : Flint] wurde 1808 von **Davy** isoliert, jedoch als Verbindung eingestuft, und erst **Berzelius** erkannte 1824, dass Silizium ein Element ist.

Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

Phosphor (P, Z=15) ist ein tri- oder pentavalentes Element, das 1669 von **Brand** entdeckt wurde. Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Schwefel (S, Z=16)[sanskrit : sulvere] ist ein di-, tetra-, oder hexavalentes uraltes Element. Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

Chlor (Cl, Z=17)[Gr. chloros : grün-gelb] ist ein mono-, tri-, penta-, oder heptavalentes Element, das von **Scheele** 1774 entdeckt wurde (jedoch mit einem Sauerstoffgehalt) und erst 1810 von **Davy** rein hergestellt wurde. Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Argon (Ar, Z=18)[Gr. argon : inaktiv] ist ein Edelgas, das 1894 von **Lord Rayleigh** entdeckt wurde. Konfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Nach Argon ist die K- und die L-Schale voll, aber bei der M-Schale sind nur die 3s- und 3p-Unterschalen gefüllt. Die 3d-Unterschale ist noch leer. Hier kommt ein Bruch in der Systematik. Bei Helium und Neon, die ersten zwei Edelgase, waren die äußeren Schalen jeweils voll, und dies hat zu einer sehr hohen Stabilität geführt (hohe Ionisierungsenergie, hohe Reaktions-

träglichkeit). Aber diese 8'ter-Schale (ns^2np^6) ist offensichtlich so günstig, dass Argon mit dieser vollen Oktett-Schale (aber noch ohne eine aufgefüllte Außenschale) Edelgascharakter hat. Es geht jetzt weiter bis $Z=109$, aber statt auf die einzelnen Elemente einzugehen, versuchen wir lieber eine allgemeine Einteilung der Elemente vorzunehmen:

Entsprechend ihrer Elektronenkonfiguration kann man die Elemente in vier Typen unterscheiden:

Edelgase, Hauptgruppenelemente, Übergangselemente, Innere Übergangselemente.

Mit Ausnahme des Heliums (Konfiguration $1s^2$) besitzen **alle Edelgasatome** auf ihrer äußersten Schale die Konfiguration ns^2np^6 , d.h. alle ihre s- und p-Orbitale sind vollständig besetzt. Wie schon erwähnt kommt diesem Zustand offensichtlich eine ganz besondere Stabilität zu. Bei den Atomen der **Hauptgruppenelemente** sind die s- und p-Orbitale der inneren Schalen vollständig besetzt, während die d-Orbitale der zweitäußersten Schale entweder unbesetzt (Hauptgruppe I und II, die Alkali- und Erdalkali-Metalle) oder vollständig besetzt (Hauptgruppe III bis VIII).

Weil die äußersten Elektronen bei der Bildung von Atomverbänden eine ganz große Rolle spielen, haben sie einen eigenen Namen erhalten: Sie werden oft als **Valenzelektronen** bezeichnet.

Obwohl auch die Elemente der Kupfer- und Zink-Gruppen vollständig besetzte innere Schalen besitzen, rechnet man die Elemente dieser Gruppen gewöhnlich zu den Übergangselementen, weil sie diesen in ihrem chemischen Verhalten viel eher entsprechen.

Bei den **Übergangselementen** sind die beiden äußersten Elektronenschalen nicht vollständig besetzt; insbesondere besitzen die eigentlichen Übergangselemente unvollständig besetzte d-Orbitale der zweit-äußersten Schale. Bei ihnen wirken sowohl diese d- wie auch die äußeren s-Elektronen als Valenzelektronen. Als Folge der besonderen Stabilität halbbesetzter und vollbesetzter Teilschalen, treten einige Anomalien in der Elektronenkonfiguration der Übergangselemente auf:

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2

Alle Übergangselemente sind Metalle, von denen die Mehrzahl eine große praktische Bedeutung als Werkstoffe besitzt. Sie zeigen eine Reihe gemeinsamer Merkmale: z.B. Magnetismus (Para- oder Ferro-) und gefärbte Ionen (wegen der leichten Anregung von d-Elektronen). Als Gegenstück zu den Hauptgruppenelementen (a) bezeichnet man sie auch häufig als Elemente der Nebengruppe (b). In der modernsten Bezeichnung wird jedoch einfach von Gruppe 1 bis 18 durchnummeriert.

Bei den **inneren Übergangselementen** werden schließlich die f-Niveaus der drittäußersten Schale aufgefüllt, während die Zahl der Elektronen der zweitäußersten und der äußersten Schale fast durchweg konstant bleibt. Die Elemente dieser Reihen – die Lanthaniden bzw. Actiniden – zeigen aus diesem Grund untereinander eine sehr große Ähnlichkeit, und es ist sehr schwierig, die einzelnen Substanzen voneinander zu trennen. So wurden z.B. folgende Elemente alle aus Erzen in der Nähe vom Schwedischen Dorf Ytterby gefunden, was sich zum Teil in ihren Namen niedergeschlagen hat:

Yttrium, Terbium, Ytterbium, Lutetium, Erbium, Thulium, Holmium, Neodymium, Praseodymium, Lanthan und Samarium.

Die moderne Deutung des Periodensystems, die Niels Bohr 1921 formulierte, resultierte direkt in dem Auffinden vom Element 72, das man früher unter den seltenen Erden erwartet hatte – nun müsste es zur Zirkonium-Gruppe gehören und wurde 1922 von **Coster und Hevesy** in Zirkoniummineralien gefunden. Der Name Hafnium ist Latein für Kopenhagen und ehrt somit den Ort, wo die moderne Auslegung des Periodensystems formuliert wurde.

Die bekannte Gliederung der Elemente in **Metalle**, **Halbmetalle** und **Nichtmetalle** gründet sich im wesentlichen auf ihre **elektrische Leitfähigkeit**. Metalle leiten den elektrischen Strom im allgemeinen sehr gut; ihre Leitfähigkeit nimmt mit wachsender Temperatur ab. Halbmetalle zeigen eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit (aber immer noch messbar), welche mit steigender Temperatur zunimmt. Nichtmetalle schließlich leiten den elektrischen Strom nicht.

Man muss sich aber bewusst sein, dass eine solche Einteilung der Elemente nicht ganz streng durchgeführt werden kann. Eine Reihe von Elementen – insbesondere im Grenzgebiet zwischen Metallen und Nichtmetallen – existiert in mehreren Formen, die sich u.a. gerade in Bezug auf ihre Leitfähigkeit erheblich unterscheiden können. So kristallisiert z.B. das sogenannte **graue Zinn** (Stabil unterhalb von 13 °C) ebenso wie Silizium und Germanium im Diamantgitter und zeigt die Eigenschaften eines Halbmetalls; das **weiße Zinn** (Stabil oberhalb von 13 °C) hingegen ist ein typisch metallischer Leiter. Andererseits ist Phosphor sowohl in seiner weißen wie in der roten Form ein typisches Nichtmetall, während schwarzer Phosphor Halbmetalleigenschaften besitzt.

Ähnliches gilt auch für die rote (nichtmetallische) und die graue (halbmetallische) Modifikation von Selen.

Wenn man von Wasserstoff absieht, erkennt man, dass sich die Metalle links von einer „Diagonale“ zwischen Bor und Tellur (die Halbmetalle) befinden, während die Nichtmetalle rechts von dieser Diagonale (die nicht ganz linear verläuft) zu finden sind.

Innerhalb einer Gruppe (Spalten im Periodensystem) nimmt der Metallcharakter mit zunehmender Ordnungszahl (nach unten) deutlich zu.

Beispiel: Kohlenstoff, C: Nichtmetall, Silizium (Si) und Germanium (Ge) Halbmetalle, graues Zinn (Zn) Halbmetall, weißes Zinn Metall, Blei (Pb) Metall.

Oder: Stickstoff (N) Nichtmetall, weißes und rotes Phosphor (P) Nichtmetall, schwarzes Phosphor Halbmetall, Arsen (As) Halbmetall, gelbes Stibium (Sb) Halbmetall, graues Stibium Metall, Wismut (Bi) Metall.

Innerhalb einer Periode (Reihen im Periodensystem) nimmt der Metallcharakter nach rechts (zunehmende Ordnungszahl) ab.

Beide Regelmäßigkeiten hängen damit zusammen, dass innerhalb einer Periode die Ladung des Atomrumpfes von links nach rechts wächst, dass aber bei den Elementen einer Gruppe die Ausdehnung des Atomrumpfes von oben nach unten größer wird. Beide Effekte bedingen, dass die Valenzelektronen bei den Elementen links und unten weniger stark an den Atomrumpf gebunden sind. Tatsächlich ist für Metallatome das Vorhandensein von verhältnismäßig locker gebundenen Außenelektronen kennzeichnend, was z.B. auch in den, verglichen mit den Nichtmetallen, geringeren Ionisierungsenergien zum Ausdruck kommt.

Abgesehen von Uran (U) ist das natürlich vorkommende Element mit der höchsten Ordnungszahl ⁸³Bi. Aber bis dorthin ist die Reihe – mit zwei Ausnahmen – lückenlos. Diese zwei Ausnahmen sind ⁴³Te (Technetium) und ⁶¹Pr (Promethium).

Die Namen der Elemente mit den höchsten Ordnungszahlen spiegeln die Geschichte der Kernphysik sowie die Entstehung dieser Elemente ab:

So z.B. **Curi(e)um**(96), **Einsteinium**(99), **Fermium**(100), **Mendelewium**(101), **Hahnium** (105), **Nielsbohrium**(107) sowie **Meitnerium**(109).

Oder Americium(95), Berkelium(97), Californium(98), Lawrencium(103), Seaborgium(106) und Hassium(108).

Nobelium(102) hieß lange Zeit „No name“ – wurde dann aber auf den Namen des Stifters des Preises getauft, den so viele der hier genannten Physiker entgegennehmen durften.

Die letzten drei Elemente wurden vom damaligen Bundesminister für Forschung, Riesenhuber 1992 benannt, weil sie an der GSI (Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt) erstellt wurden.

Wir haben jetzt alle bekannten Elemente zusammengefasst, aber man könnte ja noch fragen: Wie viele von diesen Elementen finden wir in der Erdkruste und in der Atmosphäre wieder? Die Antwort lässt sich in zwei Tabellen angeben.

Erdkruste		Atmosphäre	
Element	Gewicht-%	Element	Gewicht-%
O	46.6	N ₂	75.5
Si	27.7	O ₂	23.15
Al	8.1	Ar	1.28
Fe	5.0	CO ₂	0.04
Ca	3.6	Ne	1.2×10 ⁻³
Na	2.8	Kr	3.0×10 ⁻⁴
K	2.6	He	7.0×10 ⁻⁵
Mg	2.1	Xe	4.0×10 ⁻⁵
Ti	0.4	H ₂	3.0×10 ⁻⁶
H	0.14		

Wir können aber auch fragen, welche Elemente wir im menschlichen Körper finden. Dazu muss man noch wissen, dass der Mensch zu 55-60% aus Wasser besteht, und dass die Körpersubstanz überwiegend organischer und nur zu einem geringen Teil mineralischer Natur ist, wobei Metallionen vielfach für katalytische Prozesse unentbehrlich sind.

Man kann auch ein biochemisches/Pharmakologisches Periodensystem aufstellen, wo nur wenige von den 81 stabilen Elementen auftauchen. Für die Auswahl lebensnotwendiger Elemente ist die **Verfügbarkeit** in unserer Umwelt alles entscheidend.

Die sogenannte Bioverfügbarkeit der Elemente wird bestimmt von ihrer Häufigkeit in der Biosphäre und von der Leichtigkeit, mit der sie sich in Lösung bringen lassen. Schlecht verfügbar sind z.B. die auf der Erde sehr häufig vorkommenden Elemente Aluminium, Silizium und Titan, weil sie als wasserunlösliche Oxide im Boden vorkommen. Auf der anderen Seite sind die häufig vorkommenden und gut wasserlöslichen Alkali- und Erdalkalisalze NaCl, KCl, MgCl₂ und CaCl₂ an zentralen Stoffwechselprozessen aller Lebewesen beteiligt. Schließlich gibt es Elemente, deren Verbindungen in der medizinischen Diagnostik oder Therapie angewandt werden, die aber oft in zu hohen Konzentrationen als Gifte wirken; z.B. werden Arsen-, Zinn- oder Bleiverbindungen in höheren Konzentrationen giftig – in niedriger Dosierung werden sie zur Therapie verwendet.

Es ist auch zu vermuten, dass Elemente mit Ordnungszahl höher als Zink lebensnotwendig sind, nur sind sie in dieser Beziehung noch nicht nachgewiesen worden.

Quantenchemie

Die erste Fassung einer streng gültigen Quantenmechanik, die folgerichtig und verallgemeinerungsfähig war, brachte Heisenberg 1925 (Juli). Gegen die bisher formalen Regeln der Quantentheorie machte sie den Einwand, dass diese Regeln Größen wie Orte und Umlauffrequenzen von Elektronen enthielten, die nicht beobachtbar waren. Die Regeln waren insofern inkonsequent, als Atome auf periodisch wechselnden Feldern nicht mit den Eigenschaften der klassischen Bahnen, sondern mit den quantentheoretischen Frequenzen reagierten. Heisenberg versuchte darum, eine neue Quantenmechanik aufzubauen, die nur beobachtbare Größen benutzte, und er sah Ansätze dazu in der Bohrschen Frequenzbedingung und in der Kramerschen Dispersionstheorie.

Das System wird durch einen **festen** Vektor dargestellt. Dagegen werden die physikalischen Observablen durch **zeitabhängige** Größen repräsentiert. Eine nicht explizit zeitabhängige dynamische Variable ist eine Erhaltungsgröße (Bewegungskonstante) wenn die sie darstellende Observable C zeitlich konstant ist, d.h.:

$$i\hbar \frac{d}{dt} C = [C, H] = 0$$

Die „Drei-Männer-Arbeit“ von Born, Heisenberg und Jordan 1925 (November) führte das Verhältnis zwischen Orts- und Impulsvektoren als grundlegende Relation ein:

$$i \left[\overset{-}{p}, \overset{-}{q} \right] = \hbar \quad \text{oder} \quad \left[\overset{-}{p}, \overset{-}{q} \right] = -i\hbar$$

sie erlaubte, die kanonischen Bewegungsgleichungen in die Form:

$$[H, q] = -i\hbar \dot{q} \quad \text{bzw.} \quad [H, p] = -i\hbar \dot{p}$$

und (für ganze rationale Funktionen $g(p, q)$ in die allgemeine Form: $[H, g] = -i\hbar \dot{g}$)

zu überführen. Damit war auch der Erhaltungssatz für die Energie in einfacher Weise ausgesprochen.

Man kann diesen Zusammenhang zwischen klassischen Bewegungsgleichungen und quantenmechanischen Beziehungen auch folgendermaßen ausdrücken: Für jedes Element $g(n, \ell)$ einer der Matrizen ist

$$\dot{g}(n, \ell) = i\omega(n, \ell)g(n, \ell)$$

zu setzen. Ziehen wir jetzt die quantentheoretische Grunderfahrung

$$\hbar \cdot \omega(n, \ell) = E_n - E_\ell$$

hinzu, erhalten wir:

$$\hbar \dot{g}(n, \ell) = i[E(n, n)g(n, \ell) - g(n, \ell)E(\ell, \ell)] \quad \text{oder} \quad \hbar \dot{g} = i[H, g]$$

Es folgt sofort $(dH/dT) = 0$. (Wir betrachten nur konservative Systeme).

Die Bewegungsgleichungen, zu denen auch die der kanonischen Variablen

$$\hbar \dot{q} = i[H, q] \quad ; \quad \hbar \dot{p} = i[H, p]$$

gehören, reichen noch nicht aus. Wir brauchen ein Korrespondenzprinzip, das eine enge Beziehung dieser Gleichungen zu den klassischen kanonischen Gleichungen

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad ; \quad \dot{p} = - \frac{\partial H}{\partial q}$$

herstellt. Wir haben aber eine solche enge Beziehung, wenn wir

$$\hbar \frac{\partial F}{\partial p} = i[F, q] \quad \text{und} \quad \hbar \frac{\partial F}{\partial q} = -i[F, p]$$

für alle Funktionen $F(p, q)$ setzen können.

Die folgenden Beziehungen finden sich sowohl in der „Drei-Männer-Arbeit“ als auch beim Dirac:

$$\begin{aligned} p_k p_l - p_l p_k &= 0 \\ q_k q_l - q_l q_k &= 0 \\ p_k q_l - q_l p_k &= -i\hbar \delta_{kl} \end{aligned}$$

Für Drehimpulskomponenten gelten dementsprechend :

$$P_x P_y - P_y P_x = -i\hbar P_z.$$

Die wellenmechanische Gleichung nach Schrödinger

$$E = h \cdot \nu \quad p = h / \lambda$$

Wir erkennen in diesen Ausdrücken die **Dualität** der Materie und des Lichtes. E bzw. p sind die Materieeigenschaften eines Systems, ν und λ dessen Welleneigenschaften – durch h miteinander verknüpft.

Das Heisenbergsche Bild lehnte sich im wesentlichen an den Materiebegriff. Wir wollen jetzt eine Darstellung der Quantentheorie kennen lernen, die das Wellenbild hervorhebt. Das Schrödingerbild.

Im Jahre 1926 formulierte Erwin Schrödinger die nach ihm benannte Schrödingergleichung, eine der klassischen Wellengleichung analoge Wellengleichung zur Beschreibung massebehafteter Teilchen. Wie schon die klassische Gleichung setzt auch die Schrödingergleichung räumliche und zeitliche partielle Ableitungen einer Wellenfunktion zueinander in Beziehung. Es ist nicht möglich, die Schrödingergleichung in irgendeiner Weise aus der klassischen herzuleiten. Wie bei jeder fundamentalen Gleichung sollten die sich ergebenden Konsequenzen jedoch konsistent mit den experimentellen Beobachtungen sein.

Wir wollen an dieser Stelle die Schrödingergleichung aber nicht einfach postulieren, sondern überlegen, wie eine quantenmechanische Wellengleichung für Photonen bzw. für ein Teilchen aussehen könnte.

Die Wellengleichung für das Licht lautet (wenn wir uns auf den elektrischen Teil der Strahlung konzentrieren):

$$\frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial t^2}$$

Eine wichtige Klasse von Lösungen dieser Gleichung bilden die harmonischen Wellen:

$$E(x, t) = E_0 \sin(kx - \omega t)$$

Differenzieren wir $E(x, t)$ zweimal nach t , so erhalten wir:

$$\left[\frac{\partial E(x,t)}{\partial t} = -\omega \cdot E_0 \cos(kx - \omega t) \right] \quad \frac{\partial^2 E(x,t)}{\partial t^2} = -\omega^2 E_0 \sin(kx - \omega t)$$

Zweimaliges Differenzieren nach x ergibt:

$$\left[\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = k \cdot E_0 \cos(kx - \omega t) \right] \quad \frac{\partial^2 E(x,t)}{\partial x^2} = -k^2 E_0 \sin(kx - \omega t)$$

Einsetzen in die Wellengleichung zeigt, dass $E(x,t)$ genau dann eine Lösung darstellt, wenn die Kreisfrequenz ω und die Wellenzahl k folgende Bedingung erfüllt:

$$-k^2 = -\omega^2 / c^2 \quad \text{bzw.} \quad k = \omega / c \quad \text{oder} \quad \omega = k \cdot c$$

Werden beide Seiten mit \hbar multipliziert, so erkennen wir in dieser Bedingung die Relation zwischen Energie E und Impuls p eines Photons:

$$E = p \cdot c$$

Wir verwenden nun die De Broglie-Beziehungen um eine analoge Bedingung zwischen ω und k für ein massives Teilchen zu finden. Ist m die Masse des Teilchens und V seine potentielle Energie, so gilt für seine Gesamtenergie:

$$E = p^2 / 2m + V$$

Setzen wir für E und p die Energie und den Impuls aus den De Broglie-Beziehungen ein

$$\left[E = h \cdot \nu = \hbar \cdot \omega \quad \text{und} \quad p = h / \lambda = \hbar \cdot k \right]$$

so ergibt sich folgende Bedingung für ω und k :

$$\hbar \cdot \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V$$

Diese Bedingung unterscheidet sich vom Photonenfall darin, dass sie die potentielle Energie enthält und ω nicht mehr linear mit k in Zusammenhang steht.

Wie wir beim Photon gesehen haben, entsteht beim Differenzieren nach der Zeit t ein Faktor ω , und beim Differenzieren nach dem Ort, x ein Faktor k . Die Tatsache, dass in der jetzt gefundenen Beziehung die Größen ω und k^2 vorkommen, legt die Vermutung nahe, dass die Wellengleichung für ein Teilchen die zweite partielle Ableitung der Wellenfunktion nach dem Ort enthält, aber im Gegensatz zu der klassischen Wellengleichung jedoch nur die erste partielle Ableitung der Wellenfunktion nach der Zeit. Außerdem sollte in der Wellengleichung für ein Teilchen dessen potentielle Energie auch auftauchen.

Nach dieser Überlegung können wir die eindimensionale Schrödingergleichung folgendermaßen postulieren:

$$H\Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t) \cdot \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = E \cdot \Psi(x,t)$$

Ein Vergleich über das letzte Gleichheitszeichen ergibt eine Operatorschreibweise für die Energie eines zeitabhängigen Systems:

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

Weil die linke Seite der Gleichung auch über den Impuls formuliert werden kann, entsteht aus dem Vergleich einen Operatorausdruck für den Impuls (der als „Übersetzung“ des klassischen Impulses in die „quantenmechanische Sprache“ dann verwendet werden kann:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t) \cdot \Psi(x,t) \quad \Rightarrow \quad p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{p^2}{2m} \Psi(x,t) + V(x,t) \cdot \Psi(x,t)$$

Ein wichtiger Unterschied zu den klassischen Wellengleichungen liegt in der expliziten Verwendung der imaginären Zahl i . Es ist daher auch zu erwarten, dass die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung komplexwertig sein kann.

Für ein freies Teilchen ($V(x,t) = 0$) stellt die reelle harmonische Wellenfunktion $\Psi(x,t) = \sin(kx - \omega t)$ daher **keine** Lösung dar, und wir sind gezwungen, die komplexe harmonische Wellenfunktion $\Psi(x,t) = e^{i(kx - \omega t)}$ zu verwenden.

Die **zeitabhängige Schrödingergleichung** wird so genannt, da die potentielle Energie i.a. zeitabhängig ist. Für den **stationären** Fall, d.h. wenn $V(x)$ nur eine ortsabhängige Größe darstellt, lässt sich die Schrödingergleichung vereinfachen, indem nun die Wellenfunktion $\Psi(x,t)$ über $\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot e^{i\omega t}$ in einen zeitabhängigen und einen ortsabhängigen Teil getrennt wird. Es gilt dann:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = i\hbar(-i\omega)\psi(x) \cdot e^{-i\omega t}$$

$$= \hbar\omega\psi(x) \cdot e^{-i\omega t} = E \cdot \psi(x) \cdot e^{-i\omega t}$$

Aus

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t) \cdot \Psi(x,t)$$

wird nach der Trennung der Variablen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x) \cdot e^{-i\omega t}}{\partial x^2} + V(x) \cdot \psi(x) \cdot e^{-i\omega t}$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x) \cdot e^{-i\omega t}}{\partial x^2} + V(x) \cdot \psi(x) \cdot e^{-i\omega t} = E \cdot \psi(x) \cdot e^{-i\omega t}$$

Diese Gleichung gilt für alle Zeiten t und man kann deshalb den Faktor $e^{-i\omega t}$ weglassen. Damit erhält man die **stationäre** Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \cdot \psi(x) = E \cdot \psi(x)$$

die sich sehr viel einfacher lösen lässt als die zeitabhängige Schrödingergleichung.

Im Schrödingerbild wird das System somit durch einen zeitlich veränderlichen Wellenvektor dargestellt. Dagegen werden die physikalischen Größen durch zeitlich unveränderliche Observablen im Konfigurationsraum repräsentiert.

Zuerst standen sich beide Schulen einander ziemlich steil gegenüber, aber 1927 konnte Schrödinger zeigen, dass beide Methoden äquivalent sind – und weil das Schrödingerbild sich als mathematisch leichter herausstellte wurde bald nur in diesem Bild gearbeitet.

De Broglie (und anfänglich auch Schrödinger) glaubte, ein anschauliches Verständnis der Quantenerscheinungen ermöglicht zu haben. Schrödinger glaubte es, weil er die stationären Zustände der älteren Quantentheorie als Eigenschwingungen eines Kontinuums erkannt hatte, und weil er meinte Teilchen als enge Wellengruppen darstellen zu können. Aber das war jedoch höchstens dann eine anschauliche Darstellung, wenn die Wellenfunktion Ψ eine Funktion im dreidimensionalen Raum (x, y, z) war, also bei **einem einzigen Teilchen**.

Eine haltbare physikalische Deutung von Ψ gab Max Born in einer kurzen Mitteilung vom Juni 1926. Er sah, dass von den vorhandenen Formen der Quantenmechanik nur die Schrödingersche geeignet war, aperiodische Vorgänge einfach zu beschreiben. Der Begriff des Überganges von einem stationären in einen anderen stationären Zustand war im Gedankenkreis der Bohrschen wie der Heisenberg-Born-Jordanschen Theorie noch nicht ganz verstanden. Bei Schrödinger schien an seine Stelle der Begriff einer Mischung von Zuständen zu treten.

Born betrachtete nun Vorgänge

$$\Psi = \sum c_n u_n(x) e^{-i\omega_n t}$$

Sie sind sie Lösungen der zeitabhängigen Schrödingerschen Wellengleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(x) \Psi - i\hbar \dot{\Psi} = 0$$

wenn die Funktionen $u_n(x)$ die zeitunabhängige Schrödingergleichung für die Energie $E_n = \hbar\omega$ lösen. Born sah jetzt $|c_n|^2$ als Wahrscheinlichkeit dafür an, dass das System im stationären Zustand n war, die Schrödingersche Theorie „im Heisenbergschen Sinne“ deutend.

Diese Bornsche Deutung der Schrödingerschen Funktion ψ wurde rasch verallgemeinert. Pauli hatte, wie aus seinen Briefen hervorgeht, unabhängig von Born schon ähnlich überlegt. An die Stelle der Beschreibung eines Zustands durch die Werte der Variablen p, x trat die Beschreibung durch die Wahrscheinlichkeit dafür, dass p und x gemessen werden konnten (Erwartungswerte). Einstein lehnte aber diese Wahrscheinlichkeitsdeutung entschieden ab: „Der Alte würfelt nicht“, meint er in einem Brief an Born (Dez. 1926).

Auf der Solvay-Kongress im Oktober 1927 wurden von De Broglie, Born, Heisenberg und Schrödinger die verschiedenen Auffassungen des Verständnisses der Quantenerscheinungen vorgetragen. De Broglie versuchte, eine anschauliche Bedeutung der Wellenfunktion aufrecht zu erhalten, als „Führungswelle“ für Teilchen. Er musste aber wenigstens zugeben, dass die der Wellenfunktion entsprechenden Dichte jetzt eine Wahrscheinlichkeit geworden sei.

1925 schrieb Pauli ein Kapitel über Quantentheorie im Handbuch der Physik (1926 Vol. 23, pp 1-278) wo er auch behauptete, dass die Theorie noch unvollständig wäre. Schon beim Korrekturlesen korrigierte er aber dieser Behauptung.

Born und Heisenberg betonten, dass die Quantentheorie abgeschlossen sei; Abweichungen von der durch die Transformationstheorie gegebenen Deutung gäben Widersprüche zu den Experimenten. Für Schrödinger war der Zusammenhang der De Broglische-Welle mit der Größe ψ noch nicht ganz klar; ψ zeige irgendwie an, dass das wirkliche System dem in allen möglichen Zuständen vorhandenen klassischen System entspreche. In der Diskussion schließlich hielten De Broglie und Schrödinger die Situation für provisorisch, Born und Heisenberg hielten sie für endgültig.

Während des Solvay-Kongresses fanden in mehr privater Form Auseinandersetzungen zwischen Bohr und Einstein über **Kausalität** und **Wahrscheinlichkeit** bei Prozessen von atomarer Größenordnung statt. Einstein kam mit immer neuen Gedankenexperimenten. Bohr entkräftete sie, konnte Einstein jedoch nicht überzeugen.

Einmal schien Einstein jedoch die Überhand zu gewinnen. Bohr musste die ganze Nacht überlegen, wie ein Gegenargument aussehen konnte. Groß war aber die Freude, als er darauf hinweisen konnte, dass Einstein in seiner Argumentation vergessen hatte, eine relativistische Auswirkung zu berücksichtigen.

Quantenmechanische Unbestimmtheit

Die transformationstheorie der Quantenmechanik, die gegen Ende des Jahres 1926 ausgebildet worden war, hatte gezeigt, welche Fragen innerhalb der Quantenmechanik sinnvoll waren und beantwortet werden konnten. Sie tat das in ziemlich abstrakter Weise.

Gleichzeitig mit ihrer Ausbildung ging aber auch das Fragen nach einem tieferen physikalischen Sinn und der anschaulichen Bedeutung dieser Theorie weiter. Im Herbst 1926 wurde in Kopenhagen darüber diskutiert, besonders auch während eines Besuches Schrödingers, der gern an einer anschaulichen Bedeutung seiner Wellenfunktion festhalten wollte. In einem Brief an Pauli schrieb Heisenberg (Oktober 1926) etwa: Der Beziehung $[p,q] = -i\hbar$ entspricht in der Wellenvorstellung die Tatsache, dass es keinen Sinn hat, von einer monochromatischen Welle in einem kurzen Zeitintervall zu sprechen [Fourier-Zerlegung !]; analog hat es auch keinen Sinn, vom Ort einer Korpuskel bestimmter Geschwindigkeit zu reden. Das hat aber sehr wohl einen Sinn, wenn man es mit Ort und Geschwindigkeit nicht so genau nimmt.

Aus jener Zeit stammt auch Paulis Äußerung: „Man kann die Welt mit dem p-Auge und mit dem q-Auge ansehen; wenn man aber beide Augen zugleich aufmachen will, dann wird man irre.“

Neben dem Briefwechsel zwischen Heisenberg und Pauli gingen die Gespräche zwischen Bohr und Heisenberg weiter. Beider Auffassung zeigte sich deutlich verschieden. Für Bohr war der Dualismus Welle-Teilchen der Ausgangspunkt der physikalischen Deutung der Quantenerscheinungen, für Heisenberg waren die Sätze der Quantenmechanik und die Transformationstheorie das Verlässliche.

Heisenberg veröffentlichte März 1927 eine Abhandlung über „den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik“. Sie brachte eine Analyse der Grundbegriffe: Ort, Geschwindigkeit, Bahn, Energie eines Teilchens.

Der Ort etwa eines Partikels kann mit einem Mikroskop bestimmt werden; dabei muss man eine Unbestimmtheit von der Größenordnung der Wellenlänge des benutzten Lichtes in Kauf nehmen:

$$\Delta x \approx \lambda$$

Diese kann beliebig klein gemacht werden, ein Ort kann also im Prinzip beliebig genau bestimmt werden. Aber sehr kurzwelliges Licht führt zu einer merklichen Impulsänderung der beobachteten Partikel und zu einer Unbestimmtheit des Impulses:

$$\Delta p \approx h/\lambda$$

so dass Unbestimmtheit des Ortes und Unbestimmtheit des Impulses gemäß

$$\Delta x \cdot \Delta p \approx h$$

miteinander verknüpft sind. Bestimmt man den Ort des Partikels statt mit dem Lichtmikroskop durch die Ablenkung von Materieteilchen an ihm, so gilt eine ähnliche Überlegung. Da bei einem 1s-Elektron im Atom schon das Produkt aus den Größenordnungen vom Kernabstand und Impuls ungefähr h ist, hat es keinen Sinn, von der Bahn eines 1s-Elektrons zu sprechen.

$$[a_0 = \hbar^2/m_e^2; \quad p_e = m_e \hbar/a_0 \quad a_0 \cdot p_e = \hbar]$$

Die Energie eines Atomzustandes kann an einer ausgesandten Frequenz ν erkannt werden, diese wird um so genauer bestimmbar, je mehr Zeit zur Verfügung steht (d.h. je langlebiger der Zustand ist), es gilt ja

$$\Delta \nu \cdot \Delta t \approx 1$$

Zwischen der Unbestimmtheit einer Energiebestimmung und der Feststellung eines Zeitpunktes besteht aber die Beziehung:

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx h$$

Die klassischen Begriffe lassen sich auch im atomaren Bereich exakt definieren; die **simultane** Bestimmung zweier harmonisch konjugierter Größen ist aber gemäß $\Delta p \cdot \Delta q \approx h$ mit einer Unbestimmtheit behaftet.

Ich werde an dieser Stelle nicht näher darauf eingehen, aber Sie sehen sicher, dass ν und t (sowie k und x) Darstellungen in jeweils reziproken Domänen sind (s^{-1}/s bzw. cm/cm^{-1}), die somit über eine Fouriertransformation miteinander verknüpft sind. Eine Berechnung der Varianz in den jeweils reziproken Domänen führt direkt zu den Unschärferelationen.

Festhalten sollten wir hier wahrscheinlich auch, dass Veränderliche, die miteinander **nicht** kommutieren, **nicht** gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden können:

$$[p, q] \neq 0 \quad !!$$

Es gibt, wie schon gesehen, eine „Übersetzung“ der klassischen Größen in die „quantenmechanische Sprache“:

$$\text{Ortskoordinaten :} \quad q \Rightarrow \hat{q} \equiv q$$

$$\text{Impulskoordinaten :} \quad p \Rightarrow \hat{p} \equiv -i\hbar \nabla$$

$$\text{Drehimpulskoordinaten :} \quad L \Rightarrow \hat{L} \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

An Hand vom Drehimpuls soll zuerst eine klassische Darstellung formuliert werden, dann soll der Ausdruck „übersetzt“ werden in die Quantenmechanik und an Hand vom Korrespondenzprinzip werden wir somit den Weg finden.

Klassische Mechanik:

Drehimpuls

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

Bewegungskonstante

Quantenmechanik

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \hbar \nabla$$

Kartesische Koordinaten:

Polarkoordinaten:

$$L_x = -i\hbar(y\{\partial/\partial z\} - z\{\partial/\partial y\})$$

$$i\hbar(\sin\varphi\{\partial/\partial\theta\} + \cot\theta\cos\varphi\{\partial/\partial\varphi\})$$

$$L_y = -i\hbar(z\{\partial/\partial x\} - x\{\partial/\partial z\})$$

$$i\hbar(-\cos\varphi\{\partial/\partial\theta\} + \cot\theta\sin\varphi\{\partial/\partial\varphi\})$$

$$L_z = -i\hbar(x\{\partial/\partial y\} - y\{\partial/\partial x\})$$

$$-i\hbar\{\partial/\partial\varphi\}$$

$$L^2 \text{ wird eingeführt: } L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2(1/\sin\theta\{\partial/\partial\theta\}(\sin\theta\{\partial/\partial\theta\}) + 1/\sin^2\theta\{\partial^2/\partial\varphi^2\})$$

Die Kommutatorrelationen sind:

$$[L_x, y] = [yp_z - zp_y, y] = y[p_z, y] - z[p_y, y] = i\hbar z$$

$$[L_x, p_y] = [yp_z - zp_y, p_y] = [y, p_y]p_z - z[p_y, p_y] = i\hbar p_z$$

$$[L_x, x] = [L_x, p_x] = 0$$

$$[L_x, L_y] = [L_x, zp_x - xp_z] = [L_x, z]p_x - x[L_x, p_z] = -i\hbar yp_x + i\hbar xp_y = i\hbar L_z$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x; \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y$$

$$\begin{aligned} [L^2, L_z] &= [L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, L_z] = [L_x^2, L_z] + [L_y^2, L_z] + [L_z^2, L_z] = \\ &L_x[L_x, L_z] + [L_x, L_z]L_x + L_y[L_y, L_z] + [L_y, L_z]L_y + L_z[L_z, L_z] + [L_z, L_z]L_z \\ &= -i\hbar L_x L_y - i\hbar L_y L_x + i\hbar L_y L_x + i\hbar L_x L_y = 0 \end{aligned}$$

$$[L^2, L_x] = 0; \quad [L^2, L_y] = 0$$

L^2 kommutiert mit jeder Einzelkomponente des Drehimpulses, aber die Drehimpulskomponenten kommutieren nicht unter einander.

Eine Komponente des Drehimpulses kann somit gleichzeitig mit dem Quadrat des Drehimpulses bestimmt werden – welche ist egal – aber üblicherweise wählt man die z-Komponente.

Bei radial wirkenden Kräften kann man zeigen, dass

$$\mathbf{L} V(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}) \mathbf{L} = 0 \quad \text{oder} \quad [\mathbf{L}, V(\mathbf{r})] = 0$$

Der Drehimpuls kommutiert somit mit der potentiellen Energie. Wie sieht es bei der kinetischen Energie aus ?

$$L^2 = (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = r^2 p^2 - \mathbf{r} \cdot (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}) \cdot \mathbf{p} + 2i\hbar \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} \quad \text{mit} \quad \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} = -i\hbar r \{\partial/\partial r\}$$

$$L^2 = r^2 p^2 + \hbar^2 r^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right\} + 2\hbar r \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \right\}$$

oder

$$L^2 = r^2 p^2 + \hbar^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \right\} (r^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \right\}); \quad p^2 = L^2/r^2 - \hbar^2/r^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \right\} (r^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \right\})$$

L und L^2 kommutieren mit radialen Funktionen.

$$T = p^2/2\mu = L^2/2\mu r^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \right\}) \right\}$$

L kommutiert mit jeder Ableitung nach r,

$$\text{somit gilt: } [\mathbf{H}, \mathbf{L}] = [\mathbf{H}, \mathbf{L}^2] = 0$$

Im Zentralfeld (einschließlich $V = 0$) ist der Drehimpuls eine Bewegungskonstante. Er kommutiert mit dem Hamiltonoperator.

Weil \mathbf{H} und L^2 kommutieren (und weil wir stillschweigend annehmen, dass L^2 einen vollständigen Satz von Eigenfunktionen besitzt) muss es möglich sein, Eigenfunktionen zu finden, die gleichzeitig \mathbf{H} und L^2 befriedigen.

Für die Eigenfunktionen muss somit gelten:

$$L^2 \psi_n = \lambda \hbar^2 \psi_n$$

$\lambda \hbar^2$ ist Eigenwert zu L^2

λ ist Dimensionslos weil L und \hbar die selbe Dimension haben.

Die Schrödingergleichung für dieses System lautet:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\lambda \hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi_n = E_n \psi_n$$

Um diese Gleichung zu lösen, wollen wir annehmen, dass ψ als Produktwellenfunktion aus einer Radial- und einer Winkel-Funktion zusammengesetzt werden kann:

$$\psi_n = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

Radialteil :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\lambda \hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = E \cdot R(r)$$

$$\text{Typus : } x y'' + (1-x) y' + \alpha y = 0$$

Laguerre, $L_n(x)$

$$\text{oder } x y'' + (k+1-x) y' + (\alpha-k) y = 0$$

zug. Laguerre, $L_n^k(x)$

Bei dem winkelabhängigen Teil spielt nur L^2 eine Rolle, dessen Eigenwertproblem explizit lautet:

$$\left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] Y(\theta, \varphi) = -\lambda Y(\theta, \varphi)$$

Wieder nehmen wir an, dass (diesmal) Y als Produktwellenfunktion aufgefasst werden kann:

$$Y(\theta, \varphi) = \Phi(\varphi)\Theta(\theta)$$

Somit wird:

$$\left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi \Theta}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi \Theta}{\partial \theta} \right) \right] = -\lambda \Phi \Theta$$

$$\frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \frac{\Phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) = -\lambda \Phi \Theta$$

$$\left[\frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \right] = -\lambda \Phi \Theta - \frac{\Phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -\lambda \sin^2 \theta - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -\frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \lambda \Theta \right)$$

$$F(\varphi) = -m^2 = g(\theta)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + m^2 \Phi = 0 \Rightarrow \Phi = e^{im\varphi}$$

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \Rightarrow m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2 \Theta}{\sin^2 \theta} + \lambda \Theta = 0$$

Typus:

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dF}{dx} \right] + \lambda F = 0 \quad \text{Legendre, } \lambda = \ell(\ell+1)$$

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dF}{dx} \right] - \frac{m^2}{1-x^2} F + \lambda F = 0 \quad \text{zug. Legendre, } \lambda = \ell(\ell+1)$$

$$Y = N e^{im\varphi} P_\ell^m(\cos\theta), \quad -\ell \leq m \leq \ell$$

$$\Psi = N L_n^k e^{im\varphi} P_\ell^m(\cos\theta)$$

L_z operiert auf Φ .

L_z und L^2 kommutieren \Rightarrow gemeinsame Eigenfkt.

$$L_z e^{im\varphi} = -i \hbar \left\{ \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} e^{im\varphi} = m \hbar e^{im\varphi}$$

$\hat{=}$ Eigenwert

m: magnetische Quantenzahl.

Wir sind hier von einem klassischen Modell ausgegangen und haben an Hand von diesem Modell ein quantenmechanisches Problem lösen können. Das Korrespondenzprinzip muss gelten, und dies führt z.B. dazu, dass für m nur ganzzahlige Werte existieren können, damit Φ nach einer Rotation von 2π zur Deckung mit sich selbst gebracht wird ($e^{im2\pi} = 1$ wenn m ganzzahlig).

Jetzt wollen wir versuchen etwas ähnliches zu tun, aber ohne klassisches Modell und ohne Korrespondenzprinzip. Wir haben ja schon gesehen, dass die Kommutatoren eine wichtige Rolle spielen; jetzt soll ihre Bedeutung noch verstärkt werden. Wir wollen jetzt davon ausgehen, dass **der Drehimpuls durch die Kommutatorrelationen definiert wird.**

Weil der Drehimpulsoperator jetzt kein Bahndrehimpulsoperator sein muss, werden wir ihn ab jetzt mit J statt L bezeichnen und gleich zwei sogenannte Stufenoperatoren mit einführen:

$$J_+ = J_x + iJ_y \qquad J_- = J_x - iJ_y$$

J^2 , J_x , J_y , J_z , sowie J_+ und J_- werden durch die folgenden Kommutatorrelationen festgelegt:

$$\begin{aligned} [J^2, J_{\pm}] &= 0 & [J^2, J_z] &= 0 \\ [J_z, J_{\pm}] &= \pm \hbar J_{\pm} & [J_+, J_-] &= 2\hbar J_z \end{aligned}$$

Die Eigenfunktionen werden nur von j und m abhängen (die einzigen Bewegungskonstanten \Leftrightarrow Quantenzahlen) und für J_z wissen wir schon

$$J_z u(j,m) = m\hbar u(j,m)$$

Eigenwert $\hat{=}$ $\hat{=}$ Eigenfunktion

Um die Eigenwerte für J^2 zu bestimmen (die Eigenfunktionen hat J^2 ja mit J_z gemeinsam weil sie mit einander kommutieren), gehen wir von der folgenden Kommutatorrelation aus:

$$[J_z, J_+] = J_z J_+ - J_+ J_z = \hbar J_+$$

An Hand von dieser Kommutatorrelation können wir uns überlegen, wie ein Matrixelement $\langle jm | J_+ | jm \rangle$ über J_+ aussehen mag:

$$\langle jm | J_z J_+ | jm \rangle - \langle jm | J_+ J_z | jm \rangle = \hbar \langle jm | J_+ | jm \rangle$$

$$\hbar m \langle jm | J_+ | jm \rangle - \hbar m \langle jm | J_+ | jm \rangle = \hbar \langle jm | J_+ | jm \rangle$$

$$\hbar(m' - m) \langle jm' | J_+ | jm \rangle = \hbar \langle jm' | J_+ | jm \rangle$$

$$\Rightarrow \quad m' - m = 1: \quad J_+ u(j,m) = \xi_m \hbar u(j, m+1)$$

$$m' - m = -1: \quad J_- u(j,m) = \xi_{m'} \hbar u(j, m-1)$$

$$\xi_{m+1} = \xi_{m'}^* \Rightarrow |\xi_m|^2 = \ell - m(m+1)$$

↑ endlich groß

↑ positiv

⇒ m ist begrenzt und geht von +ℓ bis -ℓ:

$$m = 0, \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2, \pm 2, \dots \text{ usw.}$$

$$J^2 = \frac{1}{2} (J_+ J_- + J_- J_+) + J_z^2$$

$$\Rightarrow \quad J^2 u(j,m) = \lambda_j u(j,m), \quad \lambda_j = j(j+1)\hbar^2$$

Beim halbzahligem m geht u nach einer Drehung von 2π in $-u$ über ($e^{im2\pi} = -1$ wenn m halbzahlig) und erst bei einer Drehung von 4π wird u zur Deckung mit sich selbst gebracht. Physikalische Größen hängen aber immer von $|u|^2$ ab, und das Absolutquadrat der Wellenfunktion wiederholt sich bei einer Drehung von 2π .

Halbzahlige Drehimpulswerte sind aber quantenmechanisch erlaubt – sie besitzen allerdings keine klassischen Analoga.

Die stationäre Schrödingergleichung ist allgemein geschrieben wirklich sehr einfach:

$$\mathbf{H}\Psi = E \cdot \Psi$$

Die ganze Physik steckt natürlich in **H**:

Translation eines freien Teilchen: $H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m$

Rotation $H = \mathbf{J}^2 / 2I$

Elektron im Atom $H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2\mu + V(r)$

usw.

Mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung werden wir uns nur einmal befassen, bevor wir mit der Spektroskopie anfangen, sonst gehen wir immer davon aus, dass die Zustände als stationär betrachtet werden können.

Wir verlassen jetzt die Quantenmechanik um uns der chemischen Bindung zuzuwenden. Wenn wir **genau** hinschauen, brauchen wir selbstverständlich die Quantenmechanik weiterhin, aber zuerst betrachten wir das Ganze etwas intuitiver.

Die chemische Bindung.

Wir haben uns jetzt mit dem Atom befasst. Wir wissen, dass die Atome aus einem ganz kleinen Atomkern mit der Ordnungszahl (Ladungszahl) Z bestehen, sowie aus Z Elektronen, die um den Kern kreisen – oder besser gesagt: „verschmiert“ sind. Die Kernmasse macht fast die gesamte Atommasse A aus, weil das Proton (und das Neutron) fast 2000 mal schwerer ist als ein Elektron. Die Ausdehnung des Kerns ist jedoch um fünf Größenordnungen kleiner als die Ausdehnung der Elektronenwolken – und damit des Atoms. Die Elektronen sind alle **unterscheidbar**, aber trotzdem macht es einen Sinn über Elektronen in Schalen oder Unterschalen zu reden, von s-, p-, oder d-Elektronen, weil die Bahnen, auf denen sie sich befinden, eine bestimmte räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit angeben. Wir sprechen von s-Orbitalen, von p-Orbitalen usw.

Über gerade diese Orbitale gibt es eine Möglichkeit, chemische Bindungen zustande kommen zu lassen. Aber diese ist nur eine Möglichkeit. Insgesamt müssen wir über 3 verschiedene Arten von chemischen Bindungen sprechen:

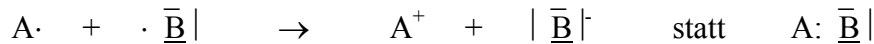
Ionenbindung
Metallische Bindung
Atom-(Kovalenz-) Bindung

Wir werden die Bindungstypen in der aufgeführten Reihenfolge besprechen. Aber fangen wir zuerst mit einem kurzen historischen Rückblick an:

Dalton, Proust und Berzelius gelangten durch zahlreiche Analysen zur Auffassung, dass sich die Atome der Elemente nur in bestimmten Zahlenverhältnissen verbinden; sie vermochten jedoch keine Erklärung für das Auftreten der in jedem Fall tatsächlich beobachteten Verhältnisse zu geben. In der Tat bildet die Erklärung der Existenz **bestimmter** (und nicht irgendwelcher beliebiger) Atomverbände eines der Grundprobleme der Chemie. Ansätze zu seiner Lösung wurden schon sehr früh entwickelt. So betrachtete Berzelius in seiner „dualistischen Theorie“ die Bausteine der Elemente als entweder positiv oder negativ elektrisch geladen; die Verbindungen würden dann durch Vereinigung entgegengesetzter Ladungen entstehen. Die von Kekulé 1858 eingeführte Vorstellung, dass jedem Atom nur eine bestimmte, begrenzte Fähigkeit zur Bindung anderer Atome zukommt, bedeutete einen gewaltigen Fortschritt; zusammen mit dem von Couper vorgeschlagenen **Bindestrich** – der die Verkettung der Atome symbolisiert – und dem auf Butlerow zurückgehenden Begriff der Molekülstruktur – konnte ein immenses Tatsachenmaterial (hauptsächlich aus dem Gebiet der organischen Chemie) gedeutet werden. Weniger Erfolgreich war die Anwendung der Kekulé-Couperschen Strukturlehre auf die anorganischen Verbindungen; sie führte hier zur irrigen Vorstellung, dass auch die anorganischen Verbindungen durch „Valenzen“ (für welche man als Symbol ebenfalls den Bindestrich verwendete) verkettet wären. Obwohl zu Beginn des 20. Jahrhunderts wenig prinzipielle Zweifel daran bestanden, dass diesen Strukturtheorien eine gewisse Realität innewohnt, war man von einem wirklichen Verständnis noch weit entfernt. Erste Versuche einer mehr physikalischen Interpretation war die „Oktett-Theorie“, welche von **Kossel** für Ionenverbindungen und von **Lewis** für Molekülverbindungen aufgestellt wurde (1915/1916). Zum ersten mal wurde damit auch konsequent zwischen zwei **verschiedenen** Bindungsarten unterschieden: Die **Ionenbindung** in Salzen (welche ungefähr der dualistischen Betrachtungsweise von Berzelius entspricht) und die **Kovalenzbindung**, die Bindung des Couperschen Bindestriches. Dabei wurde aber dem Erreichen des Oktetts, d.h. einer Konfiguration von 8 Außenelektronen, eine doch zu große Bedeutung zugewiesen.

Die Ionenbindung.

Verbinden sich die Atome zweier Elemente, die sich in ihrer Elektronegativität sehr stark unterscheiden, so wird zwar ein sogenanntes Molekülorbital (MO) gebildet, das aber einem Atomorbital (AO) des stärker elektronegativen Atoms sehr ähnlich ist. Im Extremfall – z.B. bei der Reaktion eines Alkalimetalls mit einem Halogen – tritt ein vollständiger Übergang eines Elektrons ein, und es wird gar kein MO – das heißt gar kein gemeinsames Elektronenpaar – gebildet, sondern es entstehen positiv und negativ geladene Ionen.



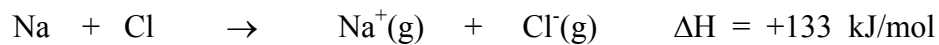
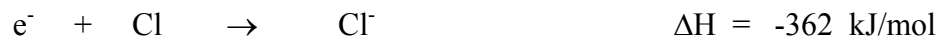
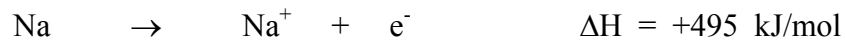
Dabei entsteht zunächst ein Ionenpaar, welches auf weitere Ionen starke Anziehungskräfte ausübt, die räumlich nach allen Seiten wirken (also nicht gerichtet sind), so dass die positiven Ionen sich möglichst allseitig mit negativen Ionen umgeben, und umgekehrt. Die Ionenpaare bleiben deshalb nicht als Moleküle erhalten, sondern es kommt zur Bildung eines Ionenkristalls.

Verbindungen, die aus Ionen aufgebaut sind, besitzen im allgemeinen gewisse typische Eigenschaften: Es sind Festkörper von hohem Schmelzpunkt, die in Lösung oder als Schmelzen den elektrischen Strom leiten; sie sind meist spröde und – wenn auch ab und zu nur in sehr geringem Maß – in polarem Lösungsmittel löslich. Dies sind aber die Eigenschaften typischer **Salze**, so dass wir die beiden Begriffe einander gleichsetzen können: **Salze sind Ionenverbindungen**. Diese Salzeigenschaften beruhen alle auf dem Vorhandensein von Ionen (Schwerflüchtigkeit als Folge der hohen Gitterkräfte; Leitfähigkeit durch bewegliche Ionen; Löslichkeit hauptsächlich dank der Solvation der elektrisch geladenen Gitterbausteine). Bei typischen Salzen wie den Alkalihalogeniden oder den Erdalkalioxyden beeinflussen sich die Elektronenhüllen der Ionen im Kristall nicht, und die Ionen können als **diskrete kugelförmige Partikel** betrachtet werden. Es existieren indessen auch alle Übergänge zwischen Ionenbindung und (unpolarer) Kovalenzbindung; die quantitative Behandlung salzartiger Stoffe mittels des „Ionenmodells“ liefert jedoch auch dann befriedigende Ergebnisse, wenn die Bindung in den Kristallen nicht rein ionisch ist.

Der Beweis dafür, dass feste Salze tatsächlich aus diskreten Ionen bestehen, kann durch Analyse von Röntgendiagrammen solcher Kristalle erbracht werden. Es zeigt sich dabei, dass beispielsweise ein NaCl-Kristall aus Partikeln mit insgesamt 10 bzw. 18 Elektronen aufgebaut ist, d.h. aus Na⁺- und Cl⁻-Ionen besteht. Man sieht deutlich, dass die Elektronendichte zwischen den Gitterbausteinen praktisch auf Null absinkt.

Die Bildung eines festen Salzes aus zwei Elementen ist ein recht komplizierter Vorgang. Zum besseren Verständnis kann man ihn in eine Reihe von Teilschritten zerlegen, die zwar über den eigentlichen Reaktionsmechanismus nichts aussagen, jedoch besonders das Verständnis der Energiebilanz ermöglichen. Aus diesem Modell wird klar, dass bevor ein Metall und ein Nichtmetall überhaupt miteinander reagieren können, aus den Elementen freie Atome entstehen müssen. Sowohl die Überführung des Metalls in den Dampfzustand wie die Trennung von Nichtmetall-Molekülen benötigt je einen gewissen Energieaufwand. Die Bildung positiver Ionen geschieht ebenfalls unter Energieaufwand (Ionisierungsenergie); bei der Bildung einfach negativ geladener Ionen (z.B. Halogenid-Ionen) wird hingegen Energie frei. Die Bildung mehrfach negativ geladener Ionen (z.B. O²⁻) erfordert jedoch wieder einen beträchtlichen Energieaufwand.

Sämtliche positive sowie die mehrfachgeladenen negativen Ionen sind also **energiereicher** und somit weniger stabil als die entsprechenden Atome. Für die Bildung freier Na⁺- und Cl⁻-Ionen muss zum Beispiel insgesamt eine Energie von 133 kJ/mol aufgewendet werden:



Die beiden Ionen mit "Oktett-Konfiguration" wurden also nur unter Energieaufwand erzeugt. Es ist somit nicht richtig, von einer „Tendenz zur Erreichung des Oktetts“ zu sprechen, weil diese „Tendenz“ nicht von selber stattfinden kann. Durch die Bildung von zunächst Ionenpaaren und schließlich von Ionenkristallen wird aber eine beträchtliche Coulomb-Energie frei. Diese **Gitterenergie** (im Falle von NaCl -766 kJ/mol) übertrifft die zur Bildung von Ionen aus den Atomen nötige Energie in einem ganz erheblichen Maße. **Sie** ist also die Ursache für das Zustandekommen einer Bindung zwischen den Gitterbausteinen salzartiger Stoffe. Es ist die Gitterenergie, die letztendlich die Ursache für den stark **exothermen** Verlauf vieler Reaktionen von Metallen mit Nichtmetallen bildet – nicht das Erreichen der Edelgaskonfiguration der einzelnen Ionen. Die hohe Gitterenergie des Ionenkristalls erklärt auch, warum zum Beispiel aus Ca und F nicht Ca^+F^- entsteht, was durchaus energetisch günstiger wäre als die Atome und somit auch stabiler sein müsste. Eine erhöhte Gitterenergie von CaF_2 kommt jedoch wegen der doppelten Ladung von Ca^{2+} -Ionen zustande, obwohl Energie aufgewendet werden muss, um aus $\text{Ca}^+ \text{Ca}^{2+}$ zu erzeugen.

Die Gitterenergie kann etwas genauer beschrieben werden: Nähern sich zwei entgegengesetzte Ladungen e bis zum Abstand r , so sinkt ihre potentielle Energie (wegen der Coulomb-Anziehungskraft, $F = e^2/r^2$) um $V = e^2/r$. Mit wachsender Annäherung der beiden Ionen steigt jedoch die gegenseitige Abstoßung der Elektronenhülle sehr stark an. Die **effektive** Energie eines Ionenpaares wird somit durch die Summe von Anziehung und Abstoßung gegeben und zeigt bei einem bestimmten Abstand, r_0 ein Minimum. Aus dem Verlauf der Energiekurve wird deutlich, dass die potentielle Energie des Ionenpaares im Gleichgewichtsabstand (r_0) in guter Näherung durch den Term e^2/r allein wiedergegeben wird. Bei diesem Abstand spielt die Abstoßung noch keine entscheidende Rolle. Die Gitterenergie beträgt für ein Ionenpaar Na^+Cl^- mit dem Kernabstand 238 pm -584 kJ/mol, denn nach den Gesetzen der Elektrostatik verhält sich eine kugelförmige Ladung wie eine sich im Kugelmittelpunkt befindliche Punktladung. Durch Addition dieser Energie zur Energie, welche aufzuwenden ist, um freie, gasförmige Na^+ - und Cl^- -Ionen aus den Atomen zu erhalten (133 kJ/mol) bekommt man die bei der Bildung eines solchen Ionenpaares insgesamt freiwerdende Energie: -451 kJ/mol. Das Ionenpaar ist also um 451 kJ/mol **stabiler** als ein Na- und ein Cl-Atom zusammengenommen; verglichen mit den einzelnen gasförmigen Na^+ - bzw. Cl^- -Ionen ist es sogar um -584 kJ/mol stabiler. Beim Verdampfen eines Salzes bilden sich deshalb keine einzelnen freien Ionen (es sei denn die Temperatur ist sehr hoch wie in einer Leuchtgasflamme) sondern stets Ionenpaare oder sogar noch größere Assoziate. Zur exakten Berechnung der Gitterenergie eines dreidimensionalen Ionenkristalls müssen die Coulomb-Energie und die Abstoßungsenergie der Elektronenhüllen bekannt sein. Hier wollen wir jetzt versuchen dies für ein einzelnes Ion zu tun.

Ein Ion in einem Ionenkristall steht unter dem Einfluss aller übrigen Ionen. Zu seiner potentiellen Energie trägt also die Wechselwirkung mit sämtlichen anderen Ionen bei. In der NaCl-Struktur, beispielsweise, ist nun ein Na^+ -Ion von 6 Cl^- -Ionen im Abstand von r_0 umgeben; es folgen dann in der Reihenfolge wachsenden Abstandes 12 Na^+ -Ionen im Abstand $r_0 \cdot \sqrt{2}$, 8 Cl^- -Ionen im Abstand $r_0 \cdot \sqrt{3}$, 6 Na^+ -Ionen im Abstand $2 \cdot r_0$, 24 Cl^- -Ionen im Abstand $r_0 \cdot \sqrt{5}$, usw.

$$\begin{aligned}
 V &= -\frac{6 \cdot e^2}{r_0} + \frac{12 \cdot e^2}{r_0 \cdot \sqrt{2}} - \frac{8 \cdot e^2}{r_0 \cdot \sqrt{3}} + \frac{6 \cdot e^2}{2 \cdot r_0} - \frac{24 \cdot e^2}{r_0 \cdot \sqrt{5}} + \dots \\
 &= -\frac{e^2}{r_0} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)
 \end{aligned}$$

Die potentielle Energie eines einzelnen Ions setzt sich aus den Beiträgen aller anderen Ionen zusammen, wobei der Beitrag der Na^+ -Ionen ein positives Vorzeichen erhält (Abstoßung). Insgesamt wird die Coulomb-Energie also durch eine Summe wiedergeben:

Der Ausdruck in Klammern strebt dem Wert 1.748 zu (Reihenentwicklung), und wird **Madelung-Konstante** genannt. Diese Madelung-Konstante hängt nur von der Gitterstruktur ab. D.h. jedes Salz, das wie NaCl aufgebaut ist, hat dieselbe Madelungkonstante (und für jede Kristallstruktur gibt es eine eigene Madelung-Konstante). Nur der r_0 -Abstand zwischen den Ionen ändert sich. Die Coulomb-Energie eines beliebigen Ionenpaars lässt sich folgendermaßen schreiben: $V = -M \cdot (e^2/r_0) \cdot (Z_+ Z_-)$, wobei Z_+ und Z_- die Ladungen der beiden Ionen bedeuten. M ist selbstverständlich die jeweilige Madelung-Konstante. Dies wäre die anziehende Energie.

Die abstoßende Energie ist weniger leicht zu berechnen. Hier soll nur angedeutet werden, dass man ein Abstoßungspotential der Form $1/r^n$ annimmt. Im Gleichgewichtsabstand wird die gesamt potentielle Energie dann lauten:

$$V_G = -N \frac{M e^2}{r_0} (Z_+ \cdot Z_-) \cdot \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

und weil n gewöhnlich einen Wert um 10 besitzt, ist die Gitterenergie um rund 10% kleiner als die Anziehungsenergie allein.

Halten wir aber fest:

Die Gitterenergie stabilisiert den Ionenkristall und ermöglicht die stark exotherme Bildung von Salzen aus ihren Elementen. Sie ist um so größer, je kleiner r_0 und je höher geladen (Z) die Ionen des Kristalls sind.

Man könnte nun meinen, dass bei der Bildung von Ionenverbindungen jedes Atom eine höchstmögliche Ladung zu erreichen sucht. Da die Ionisierungsenergie jedoch sehr stark zunimmt, wenn Elektronen der zweitäußeren Schale vom Atom entfernt werden und die Elektronenaffinität für die Bildung mehrfach negativ geladener Ionen sehr stark positiv ist, wird die maximale positive Ladung eines Ions durch die Zahl der **Valenzelektronen** begrenzt, während die maximale Ladung negativer Ionen durch die Anzahl unbesetzter oder einfach besetzter Atomorbitale des Atoms bestimmt wird.

Die Metalle der 1. und 2. Hauptgruppe sowie der Nebengruppe 3 bilden deshalb nur edelgasähnliche Ionen, während die Halogene nur Ionen der Ladung -1, die Chalkonene nur Ionen der Ladung -2 bilden. Die Übergangselemente der Nebengruppe 4 bilden ebenfalls meist Ionen mit Edelgaskonfiguration; bei den Elementen Gallium, Indium, Thallium und Germanium, Zinn, Blei treten neben Ionen mit abgeschlossenen und aufgefüllten d-Zuständen auch Ionen auf, die noch 2 s-Elektronen in der äußeren Schale besitzen (z.B. Tl^+ , Sn^{2+} , usw.). Es gibt eine Korrelation zwischen Gitterenergie, Bindungsstärke und physikalischen Eigenschaften wie Härte, Schmelzpunkt, thermische Ausdehnung und Kompression, usw.

Zur Namensgebung von Ionen und Salzen

Zur Benennung von Kationen ergänzt man den Elementennamen einfach durch den Zusatz „Ion“. Ionen mancher Elemente treten mit unterschiedlicher Wertigkeit auf, was man in dem Namen berücksichtigen kann.

Bei Anionen kommt die negative Ladung des Ions durch die Endsilbe **-id** oder **-at** zum Ausdruck.

Die Stoffmenge mol lässt sich auf Salze und Ionen ausdehnen, in dem man von der Salzformel ausgeht: 1 mol NaCl, z.B. entspricht der Summe der relativen Atommassen in Gramm, für NaCl bzw. MgCl₂ sind dies:

	Na	23 g		Mg	24.3 g
+	Cl	35.5 g	+ 2×	Cl	71.0 g
<hr/>			<hr/>		
	NaCl	58.5 g		MgCl ₂	95.3 g

Die Ionenmassen gleichen den Elementenmassen wegen der geringen Masse der Elektronen.

Die metallische Bindung.

Metallische Stoffe sind – ebenso wie die Salze – durch eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften charakterisiert: **Hohe elektrische** und **thermische Leitfähigkeit** auch im festen Zustand, plastische Verformbarkeit und Metallglanz. Wir haben gesehen, dass die Elemente der 1. und 2. Hauptgruppe (abgesehen vom Wasserstoff) sowie die Übergangselemente alle Metalle sind, d.h. etwa $\frac{3}{4}$ aller Elemente sind Metalle.

Die Atome der metallischen Elemente besitzen wenige Valenzelektronen und die äußeren Unterschalen sind immer s- und d-Schalen. Ihre Ionisierungsenergien sind stets klein (< 10 eV) was wiederum bedeutet, dass die Anziehung der Valenzelektronen durch den vom Rumpf der Elektronen zum Teil abgeschirmten Kern nur gering ist. Diese Modellvorstellung lässt sich sehr gut mit der hohen elektrischen Leitfähigkeit in Übereinstimmung bringen, weil diese Leitfähigkeit auf das Vorhandensein freier Elektronen schließen lässt. Zur Erklärung der Metalleigenschaften wurde bereits zu Anfang des 20. Jahrhunderts ein Modell entwickelt, nach welchem ein Metallkristall aus **positiven Ionen** besteht, während die Valenzelektronen darin nach der Art von Gasparkeln frei beweglich sind. Man redet von **Elektronengas**. Da in einem solchen Kristall oft nur einerlei Gitterbausteine vorhanden sind (und nicht positiv und negativ geladene Ionen ganz unterschiedlicher Größe, wie in Salzen) werden viele Metalle relativ hochsymmetrische Kristallstrukturen aufweisen (kubische und hexagonale dichteste Kugelpackung, kubisch innenzentrierte Struktur). Bei der Verformung können dichtest gepackte Kugelschichten übereinander gleiten, ohne dass der Zusammenhalt verloren geht, weil die einzelnen Ionen ja zwischen einander gleiten und alles im Elektronensee – oder –Gas eingetaucht ist. Ganz anders würde es aussehen, wenn gleichartig geladene Ionen übereinander zu liegen kämen, denn dann würde es eine Coulomb-Abstoßung geben und der Zusammenhalt würde verloren gehen. Eine plastische Verformung ist somit in Metallen – im Gegensatz zu den Salzen – möglich.

Nach dem bis jetzt gesagten ist die eigentliche metallische Bindung eine Folge der starken **Delokalisierung** der **Valenzelektronen**, die sich hier nicht nur über mehrere Atomrümpfe bewegen, sondern innerhalb des ganzen Kristalls frei beweglich sind. Wir fassen somit die Metalle als dreidimensionales Elektronengas auf.

Alle Valenzelektronen sind im Raum völlig gleichmäßig delokalisiert. Es sind also neben den delokalisierten keine lokalisierten Valenzelektronen vorhanden, die direkte atomare Bindungen bilden könnten. Weil das Elektronensystem über den gesamten Kristall delokalisiert ist (mit einer sehr hohen Anzahl von Gitterpunkten), werden die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen besetzten Zuständen derart gering, dass die einzelnen Orbitale nicht mehr unterscheidbar sind und dadurch ein mehr oder weniger breites Band von nahezu unendlich vielen Energieniveaus bilden. Als Folge dieser „Auffächerung“ der diskreten Energieniveaus werden Energiebänder geformt und zwar durch Kombination der Atomorbitale aller Elektronen. Schaut man ganz genau hin, muss man allerdings feststellen, dass die delokalisierten Elektronen nicht völlig frei beweglich sind, da sie sich im elektrischen Feld aller Atomrümpfe bewegen. Der Vergleich mit einem Gas trifft daher nicht ganz zu. Die Energiedifferenz zwischen zwei Energiebändern hängt von den Energiedifferenzen zwischen den ursprünglichen Atomorbitalen und dem Abstand der Atome im Kristall ab. Unter Umständen (wenn die Energiedifferenzen zwischen den ursprünglichen Atomorbitalen nicht allzu groß sind und die Atome genügend nahe beisammen sind im Kristall), kann eine gewisse Überlappung der Bänder eintreten. Die Bandbreite hängt dabei nicht etwa von der Anzahl der Atome im ganzen Kristall ab, sondern vom Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomorbitalen des Bandes. So ergeben z.B. höhere Energiezustände wegen der größeren räumlichen Ausdehnung der Wolken breitere Bänder. Mit abnehmendem Atomabstand wird die Verbreiterung immer größer, bis sich schließlich die einzelnen Bänder überlagern.

Ebenso wie die Elektronen in den Atomen nur diskrete Energiezustände besetzen, können auch die Elektronen im Metallgitter nur in den durch die Energiebänder charakterisierten Zuständen existieren. Zwischen den Bändern befinden sich verbotene Bänder. Das Energiebanddiagramm eines Kristalls gleicht damit in gewisser Weise dem Energiediagramm von Atomen (oder Molekülen).

Die Abbildung zeigt das Bandendiagramm eines metallischen Leiters, z.B. Natrium. Die inneren Bänder (1s, 2s, 2p) sind vollkommen gefüllt, d.h. sie enthalten die nach dem Pauli-Prinzip überhaupt mögliche Anzahl von Elektronen. Die höheren Bänder, aus den 3s- bzw. 3p-Atomorbitalen entstanden, sind hingegen nur halb gefüllt bzw. ganz leer. Innerhalb der gefüllten Bänder ist auch beim Anlegen einer äußeren Potentialdifferenz (Spannung) keine Verschiebung der Elektronen möglich, da alle Energieniveaus besetzt sind. Weil sehr viel Energie benötigt wird, um die verbotene Zone zu überschreiten, ist auch kein Übergang in höhere Zustände möglich. Im halbgefüllten 3s- dem sogenannten Valenzband dagegen, sind noch unbesetzte Elektronenzustände vorhanden. Weil zudem bereits bei dem im Kristall tatsächlich beobachteten Kernabstand eine beachtliche Überlagerung mit dem nächsthöheren, nicht besetzten Band, dem Leitungsband, auftritt, können Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband übergehen. Den 3s-Elektronen stehen somit sehr viele Energiezustände zur Verfügung, so dass beim Anlegen einer Spannung freie Bewegung der Elektronen und damit elektrische Leitfähigkeit möglich ist. Bei den Erdalkalimetallen – bei denen das Valenzband völlig besetzt ist – tritt eine noch stärkere Überlappung zwischen Valenz- und Leitungsband auf, so dass auch diese Elemente den Charakter von Metallen besitzen.

Sie sehen an diesem Beispiel, wie die Eigenschaft eines Metalls – als makroskopischer Körper – sich von der eines Metallatoms unterscheidet. Stellt man sich vor, man könnte eine Spannung über ein Atom anlegen, kein Strom würde fließen, weil die Elektronen sich alle in diskreten Zuständen befinden würden, und zu viel Energie aufgewendet werden müsste, um ein Elektron in einen höheren Zustand zu befördern. Bei zwei – oder drei – oder zehn Metallatomen würde sich daran nicht viel ändern, aber bei 100 bis 500 Atomen wird eine Bandenstruktur allmählich sichtbar, und erst ab dann zeigt das Element die makroskopischen Eigenschaften, die wir normalerweise mit dem Wort „Metall“ verbinden.

An Hand von dieser Bandenstruktur können wir jetzt auch erklären, was Leiter, Halbleiter und Isolatoren von einander unterscheiden – und wir können andeuten, was die Halbleiter zu den wichtigsten Elementen der Elektronikindustrie macht.

Ein metallischer Leiter ist offenbar dadurch gekennzeichnet, dass sich Valenz- und Leitungsband teilweise überlagern. Bei Isolatoren sind Valenz- und Leitungsband durch eine breite „verbotene“ Energiezone getrennt; diese Zone ist zu groß, als dass sie von Elektronen ohne besonders starke Anregung überschritten werden könnte.

Bei den sogenannten Halbleitern ist das Valenzband ebenfalls durch ein verbotenes Energieband getrennt, welches jedoch viel schmaler ist als bei den Isolatoren. Bei Zimmertemperatur ist nun die thermische Energie der Elektronen viel zu klein, um eine Anregung zum Leitungsband zu ermöglichen; erhöht man aber die Temperatur, so werden einige Elektronen im Valenzband das relativ schmale verbotene Band „übersteigen“ und ins Leitungsband übergehen können. Dadurch werden dann gleichzeitig im Valenzband einige Energieniveaus frei, so dass auch hier eine gewisse Beweglichkeit der Elektronen möglich wird. Beim Anlegen einer elektrischen Spannung wird dann eine gewisse Leitfähigkeit festzustellen sein, welche mit zunehmender Temperatur stark wächst. Bei metallischen Leitern sinkt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur, weil die stärkere thermische Bewegung der Atomrümpfe zu häufigeren Zusammenstößen zwischen Atomrümpfen und Elektronen führt, was die Leitfähigkeit herabsetzt. Bei anderen Halbleitertypen beruht die Leitfähigkeit auf dem Vorhandensein von **überschüssigen Elektronen** oder von **Elektronenleerstellen (Löcher)**. Sind beispielsweise im Siliziumgitter einzelne Arsen-Atome eingebaut, so besitzen diese **überschüssige** Elektronen, die vom As-Rumpf nur relativ schwach angezogen werden. Um solche Elektronen ins Leitungsband zu überführen, wird deshalb weniger Energie benötigt als zur Anregung der viel fester gebundenen Valenzelektronen der Si-Atome. Im Energiebandmodell kommt dies dadurch zum Ausdruck, dass die überschüssigen Elektronen energiereicher sind als die Elektronen im Valenzband, jedoch unmittelbar unterhalb des Leitungsbandes liegen. (Weil die „Donator-Atome“, in diesem Falle As, im Kristall an gewissen Punkten lokalisiert sind, müssen auch die „Donator-Niveaus“ lokalisiert sein und müssen als diskrete Zustände und nicht als Band dargestellt werden). Bei solchen **n-Halbleitern** steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ebenfalls stark an.

Wenn aber in einem Silizium- oder Germanium-Kristall einige Atome durch Aluminium- oder Indium-Atome ersetzt werden, so treten „Elektronenleerstellen“ (Löcher) auf. Um vier Kovalenzbindungen bilden zu können, kann ein solches Fremdatom ein Elektron von einem Si-Atom übernehmen und wird dadurch selbst negativ geladen, während um das benachbarte Si-Atom ein positives Loch (oder Elektronenleerstelle) entsteht. (f) zeigt das Energieband-Diagramm eines solchen **p-Halbleiters**. Wenig oberhalb des Valenzbandes befindet sich ein Akzeptor-Niveau, das durch die Bindungsenergie zwischen negativ geladenem Fremdatom und positiver Elektronenleerstelle entsteht. Weil das nicht völlig gefüllte Akzeptor-Niveau nur wenig energiereicher ist als das Valenzband, ist ein leichter Übergang vom Valenzelektron ins Akzeptorniveau möglich (die Elektronenleerstelle verschiebt sich im Kristall), so dass dann auch im Valenzband unbesetzte Energieniveaus vorhanden sind und dadurch ebenfalls eine gewisse elektrische Leitfähigkeit ermöglicht wird.

Über p-n Grenzflächen entstehen Dioden, Transistoren, usw.

Die Atombindung.

Hier soll die Oktett-Regel wieder Einsatz finden. Wo es bei den Ionenbindungen jedoch darum ging, Elektronen von einem Atom zum anderen zu verschieben, damit eine volle Edelgasschale entstünde, geht es jetzt darum, dass zwei Atome sich ein Elektronenpaar **teilen**, damit sie beide zu einer Edelgaskonfiguration kommen. Nach der von **Lewis** 1916 entwickelten Vorstellung vermag **ein Elektronenpaar, das zwei Atomen gemeinsam angehört, eine**

Bindung zwischen diesen Atomen zu bewerkstelligen. Man spricht in diesem Fall von **Atombindung, Kovalenzbindung oder Elektronenpaar-Bindung**.

Sehr häufig entstehen aus solchen aneinander gebundenen Atomen Gebilde, die aus einer begrenzten Zahl von Atomen bestehen – also ganz anders als bei den Kristallen – und als individuelle Einheit existieren können. Wir nennen diese Einheiten Moleküle. Die Paarung der Elektronen ist eine Folge des Pauliprinzips, denn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen im Gebiet zwischen zwei Atomkernen ist nur dann relativ groß, wenn die zwei Elektronen antiparallelen Spin haben. Obwohl die Gleichsetzung einer Bindung mit einem zwei Atomen angehörenden Elektronenpaar eine nur beschränkt gültige Vorstellung ist und die Elektronen eines Moleküls ebenso ununterscheidbar sind wie die Elektronen eines Atoms (und ihre Zuordnung zu bestimmten Bindungen deshalb willkürlich sein muss), vermag das Lewis-Modell ein sehr großes Tatsachenmaterial zu ordnen. Es ist heute noch in weitergehendem Maß die alltägliche Sprache des Chemikers.

Beim Aufstellen von Lewis-Formeln müssen einige Regeln beachtet werden. So zeigt sich, dass die äußerste Schale (die Valenzschale) der Atome in den meisten Molekülen abgeschlossen ist und im Falle von Wasserstoff zwei, im Falle von anderen Atomen acht Elektronen enthält: Edelgasregel. Diese Regel gilt streng allerdings nur für Wasserstoff und die Atome der zweiten Periode. Die Bindungszahl – die Anzahl Bindungen, die ein Atom eingehen kann – wird dann durch die Zahl einfach besetzter Orbitale in der Valenzschale bestimmt. So sind Wasserstoff und die Halogene einbindig, denn es fehlt nur ein einziges Elektron zur Edelgas-Konfiguration. Sauerstoff und Schwefel sind zweibindig, Stickstoff und Phosphor dreibindig und Kohlenstoff vierbindig.

Vielfach treten jedoch auch andere Bindungszahlen auf, z.B. dann, wenn ein Atom ein paar Elektronen zur Ausbildung einer Bindung zur Verfügung stellt, wie etwa das N-Atom im Ammoniak (NH_3) wenn dieses ein Proton bindet und zu einem NH_4^+ -Ion wird. Früher hat man in solchen Fällen von Dativen Bindungen gesprochen, weil aber kein Unterschied zu den gewöhnlichen kovalenten Bindungen besteht, hört dieser Sprachgebrauch langsam auf.

Beispiele von einfachen Lewis-Formeln.

Bei Elementen, die unbesetzte d-Orbitale besitzen, die an einer Bindung beteiligt sein können, kann das Oktett auch überschritten werden, so dass in der Valenzschale mehr als acht Elektronen vorhanden sind. Da erst die dritte Schale (M) auch d-Orbitale enthält, tritt dies nur bei Elementen der dritten oder höheren Periode auf und dann **ausschließlich** bei **Nichtmetallen** in höheren Oxidationszahlen oder in Komplexen von Übergangsmetallen. Beispiele davon sind PF_5 (PF_3 wäre normal) und SF_6 (SF_2 wäre normal).

Wie kann man sich das Zustandekommen einer Bindung vorstellen? Es ist zweckmäßig, vor der wellenmechanischen Behandlung der Kovalenzbindung ein anschauliches Bild vom Zustandekommen einer solchen Bindung zu machen. Dies soll im folgenden am Beispiel des Wasserstoffmoleküls geschehen: Nähern sich zwei Wasserstoffatome einander immer mehr, so beginnen sich die Ladungswolken der beiden Atome zu durchdringen (zu überlappen), wobei beide Kerne (Protonen) anziehende Kräfte auf die Elektronen ausüben. Ein Elektron, das ursprünglich nur unter der anziehenden Wirkung „seines“ Kerns stand, gerät damit auch unter die Wirkung des anderen Kerns, und die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es sich auch in der Nähe des zweiten Kerns aufhält, wird mit zunehmender Näherung der Kerne immer größer. Schließlich entsteht eine einzige Wolke, die beide Kerne umhüllt. Die Ladungsdichte (die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Elektronen) ist zwischen den beiden Kernen größer und bewirkt den Zusammenhalt des Moleküls. Dieser Zustand entspricht einem Energieminimum: Um die Kerne noch näher aneinander zu bringen, müsste die kinetische Energie der Elektronen stark erhöht werden, da sie auf einen kleineren Raum zusammengedrängt würden, und außerdem würde die gegenseitige Abstoßung der Kerne immer stärker wirksam.

Andererseits müsste aber zur Trennung der Kerne (zur Vergrößerung des Abstandes zwischen

ihnen) Energie aufgewendet werden, da Arbeit gegen die anziehende Wirkung der negativen Ladung auf die Kerne geleistet werden muss.

Die Bindung zwischen den beiden Wasserstoffatomen kann durch Energiezufuhr getrennt werden. Erhitzt man z.B. Wasserstoff auf einige 1000 °C, so bekommen die Moleküle so viel kinetische Energie, dass sie bei einem Zusammenstoß auseinanderbrechen können und wieder Einzelatome entstehen. Die Energie, die zur Trennung der Bindung aufzuwenden ist, nennt man **Dissoziationsenergie**. Sie beträgt für die H – H-Bindung 436 kJ/mol. Bei der Bildung von H₂-Molekülen werden umgekehrt 436 kJ/mol frei. [Die **Ionisierungsenergie** des Wasserstoffatoms ist 13.6 eV oder 1312 kJ/mol].

Im Wasserstoffmolekül sind die beiden Elektronenwolken der Atome zu einer einzigen, den beiden Protonen gemeinsamen Wolke verschmolzen. Das entsprechende Orbital – Molekülorbital oder MO – müsste sich aus beiden Atomorbitalen, AOs aufbauen lassen. Die mathematische Behandlung des Systems wird aber durch die Tatsache, dass sich die Elektronen jetzt im bizentrischen Feld zweier Kerne und nicht mehr im kugelsymmetrischen Feld eines einzigen Kerns bewegen, ebenso erschwert wie beim Heliumatom, wo zwei Elektronen sich um einem Kern bewegen, wobei die Kugelsymmetrie auch verloren gegangen ist. Die Molekülorbital-Methode (MO-Verfahren) geht auf Hund und Mulliken zurück.

Man baut die Molekülorbitale im Prinzip aus allen AOs auf, so dass bei mehratomigen Molekülen **polyzentrische** „delokalisierte“, über mehr als zwei Atome ausgedehnte Molekülorbitale entstehen. Die MO-Näherung liefert für die Moleküle ein dem Energieschema der Atome vergleichbares Schema der Orbitalenergien, das mit den experimentell bestimmbar Energie-differenzen zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen der Moleküle korreliert werden kann. Wenn die MO ähnlich wie bei den verschiedenen Atomen unter Beachtung vom Pauliprinzip und von der Hundschen Regel mit Elektronen aufgefüllt werden, erhält man die Elektronenkonfiguration eines Moleküls. Dabei ist aber genauso wie im Atom zu beachten, dass die Elektronenkonfiguration eine **Möglichkeit** zur Beschreibung des Moleküls darstellt, aber **nicht direkt observierbar** ist, denn die Elektronen sind ununterscheidbar und machen auch in einem Molekül gebrauch von allen Orbitalen.

Das prinzipielle Vorgehen beim MO-Verfahren soll hier am einfachsten Beispiel eines Atomverbandes, des H₂⁺-Ions geschildert werden, wo nur ein Elektron um die zwei Kerne kreist. Vorausgeschickt sei, dass die beiden Protonen um eine Gleichgewichtslage schwingen, und zwar auch noch beim absoluten Nullpunkt (0 K), weil ein Ausfrieren der „Nullpunktschwingung“ unmöglich ist. Ein völliges Ruhen der beiden Protonen würde im Widerspruch zur Unschärferelation stehen, weil dann Ort und Impuls beliebig scharf gemessen werden könnten. Da aber die Protonen wegen ihrer viel größeren Masse eine wesentlich größere Trägheit haben als die Elektronen, können sie bei der wellenmechanischen Behandlung des H₂⁺-Ions **näherungsweise** als **ruhend** betrachtet werden. Diese Trennung von Kern- und Elektronenbewegungen wird oft als „Born-Oppenheimer-Näherung“ bezeichnet.

Wenn sich das Elektron des Wasserstoffmolekül-Ions sehr nahe am Proton A befindet, wird sein Zustand in guter Näherung durch die Funktion 1s_A (oder $\psi_{1s,A}$) beschrieben, die im wesentlichen als AO zu beschreiben wäre. Befindet sich aber das Elektron in der Nähe des Protons B, so wird sein Zustand durch die Funktion 1s_B beschrieben. Es erscheint darum plausibel, die gesamte Wahrscheinlichkeitsverteilung durch die Summe der beiden Funktionen zu beschreiben:

$$\psi = 1s_A + 1s_B$$

Das durch diesen Ausdruck charakterisierte MO bestimmt die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Elektrons, oder anders ausgedrückt, die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem bestimmten Volumenelement, dV zu finden. Diese Wahrscheinlichkeit lautet (Quadrat der Wellenfunktion):

$$(1s_A + 1s_B)^2 dV = (1s_A)^2 dV + (1s_B)^2 dV + 2 \cdot (1s_A) \cdot (1s_B) dV$$

In der Nähe des Protons A ist die Amplitude der Funktion $1s_B$ klein, und die Wahrscheinlichkeit, das Elektron dort anzutreffen, wird allein durch $(1s_A)^2$ bestimmt. Umgekehrt wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Protons B durch $(1s_B)^2$ bestimmt. Im Gebiet zwischen den beiden Protonen haben beide Amplitudenfunktionen eine gewisse Größe und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dort ist durch den gesamten Ausdruck gegeben: Die Summe von $(1s_A)^2$ und $(1s_B)^2$ vermehrt um einen weiteren Term, der $2(1s_A)(1s_B)$ proportional ist. Somit verstärken sich die beiden Funktionen im Gebiet zwischen den beiden Protonen, es gibt eine erhöhte Wahrscheinlichkeit dafür, das Elektron zwischen den beiden Protonen anzutreffen.

Nun kann man sich natürlich auch vorstellen, dass man bei der Bildung des MO die beiden atomaren Funktionen voneinander subtrahiert: $1s_A - 1s_B$. Auch diese Möglichkeit entspricht unseren anfänglichen Überlegungen, denn auch so wird das Verhalten des Elektrons, wenn es sich in der Nähe des einen oder anderen Protons befindet, durch die Funktion $1s_A$ bzw. $1s_B$ allein beschrieben. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung wird in diesem Fall durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$(1s_A - 1s_B)^2 dV = (1s_A)^2 dV + (1s_B)^2 dV - 2 \cdot (1s_A) \cdot (1s_B) dV$$

Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Ausdrücken liegt im dritten Glied, das, wie vorhin erklärt wurde, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Gebiet zwischen den beiden Protonen bestimmt. Im Falle des MO, das durch Subtraktion der beiden AO gebildet worden ist, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dort wegen dieses dritten Terms herabgesetzt, so dass dort das MO eine Knotenfläche senkrecht zur Verbindungsachse der Protonen zeigt: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist dort Null. Ein Elektron, das durch ein solches MO beschrieben wird, hält sich im „bindenden“ Gebiet praktisch nicht auf und ist energiereicher als im H-Atom. Ein solches MO wird antibindend genannt und mit einem Stern (*) bezeichnet.

Die beiden für das H_2^+ -Molekülion möglichen MO werden also durch lineare Kombination der beiden AO gebildet – Man spricht von der LCAO-Methode (Linear Combination of Atomic Orbitals). Die Addition der beiden atomaren Funktionen liefert ein bindendes MO mit erhöhter Ladungsdichte zwischen den beiden Protonen, während die Subtraktion oder antisymmetrische Kombination der AO, ein antibindendes MO liefert, das zwischen den Protonen eine Knotenfläche besitzt.

Die Bildung von bindenden und antibindenden MO durch Addition bzw. Subtraktion von AO ist für die MO-Methode charakteristisch; bei Systemen aus mehreren Atomen werden dann entsprechend mehrere AO linear kombiniert. Im Falle des H_2^+ -Ions sind die beiden MO bezüglich der Verbindungslinie der Protonen Zylindersymmetrisch. Solche Bindungen werden σ -Bindungen genannt; die MO werden mit σ bzw. σ^* bezeichnet.

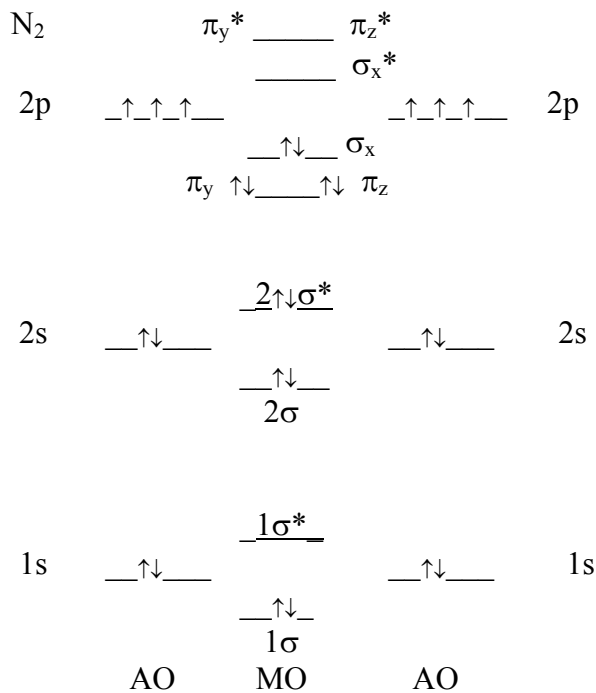
Bei Molekülen mit mehreren Elektronen, also bereits beim Wasserstoffmolekül, wird die mathematische Beschreibung komplizierter, da die MO aus den Orbitalen zweier Elektronen gebildet werden müssen und weiter berücksichtigt werden muss, dass sich dann beide Elektronen sowohl in der Nähe des einen wie des anderen Protons aufhalten können. Wir werden auf diese Schwierigkeiten gar nicht eingehen, weil so wie in unserem Beispiel mit dem H_2^+ -Ion, wird die LCAO-Methode ebenfalls ein bindendes und ein antibindendes MO liefern. Das Schema stellt das Orbitalenergieschema des H_2 -Moleküls dar. Das bindende Orbital (Energietisch günstig) kann nach dem Pauli-Prinzip 2 Elektronen mit gepaartem Spin aufnehmen. Diese doppelte Besetzung des bindenden MO gegenüber dem H_2^+ -Ion bedeutet eine Verstärkung der Bindung gegenüber dem H_2^+ -Ion; wegen der Abstoßung zwischen den Elektronen ist aber die Dissoziationsenergie des H_2 -Moleküls nicht doppelt so groß wie beim H_2^+ -Ion.

In einem hypothetischen He₂-Molekül müssten sowohl das bindende wie das antibindende MO mit je 2 Elektronen besetzt sein. Das antibindende MO hebt aber die Wirkung des bindenden MO auf, so dass im Endeffekt keine Bindung auftritt: Ein He₂-Molekül gibt es nicht ! Beim He₂⁺-Ion dagegen ist das antibindende MO nur mit einem Elektron besetzt, wodurch die Abstoßung nur halb so groß ist wie die Anziehung (bindendes MO). Dank dieser Drei-Elektronen-Bindung kann das He₂⁺-Ion existieren. Es ist aber (schwache Bindung, Radikal, Ion) äußerst reaktiv.

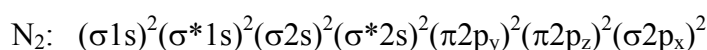
Betrachten wir die 2s-Elektronen, ist es klar, dass Li₂ (welches in geringer Konzentration in der Dampfphase auftritt) existieren kann, Be₂ dagegen nicht. Gehen wir aber zu den Elementen mit höherer Ordnungszahl kommen nicht nur s- sondern auch p-Orbitale für diese Bindungen in Frage. Wir haben schon gelernt, dass 2 s-Orbitale σ -Bindungen bilden. Nennen wir aber die Verbindungsrichtung zweier Kerne die x-Achse, könnten die beiden 2p_x-AO zu zwei MO kombiniert werden, die genauso wie bei der Kombination der s-Orbitale zylindersymmetrisch bezüglich der Kern-Kern-Achse sind, also als σ -MO bezeichnet werden müssen. Die symmetrische Kombination liefert ein bindendes, die antisymmetrische ein antibindendes MO.

Nun könnte natürlich auch die p_y- und p_z-AO der beiden Atome zu je zwei MO kombiniert werden. Die beiden p_y- und p_z-AO stehen senkrecht aufeinander und senkrecht zur Kern-Kern-Achse, so dass auf diese Weise MO entstehen, die bezüglich dieser Achse nicht zylindersymmetrisch sind und eine Knotenebene besitzen. Diese Knotenebene geht durch die Kern-Kern-Achse; sie ist die xz-Ebene für die aus den p_y-AO gebildeten MO bzw. die xy-Ebene für die aus den p_z-AO gebildeten MO. Solche nicht zylindersymmetrischen MO werden als π -Bindungen bezeichnet. Ebenso wie die 2p_y- und 2p_z-AO der Atome sind auch die beiden π -MO entartet.

Für N₂ wird das MO-Schema folgendermaßen aussehen:

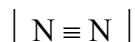


Die Elektronenkonfiguration wird folgendermaßen geschrieben (wobei die 1s-Elektronen oft ganz weggelassen werden):



Insgesamt sind 8 bindende und 2 antibindende Valenzelektronen beteiligt (wenn wir die 1s-Elektronen weglassen); die **Bindungsordnung** ist $BO = (8 - 2)/2 = 3$.

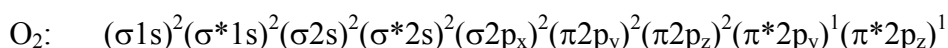
Die „Dreifachbindung“ entspricht der noch beträchtlich höheren Dissoziationsenergie (945 kJ/mol) und dem sehr kurzen Kern-Kern-Abstand (109 pm). Die gemäß der Lewis-Formel



vorhandenen beiden „einsamen“ Elektronenpaare (Engl.: lone pairs) entsprechen im MO-Modell den σ_{2s} - bzw. σ^*_{2s} -MO.

Wird das N_2 -Molekül ionisiert (Gasentladungsröhre) so entsteht ein N_2^+ -Ion mit geringerer Dissoziationsenergie (841 kJ/mol) und vergrößertem Kern-Kern-Abstand (112 pm).

Im O_2 -Molekül sind insgesamt 12 Valenzelektronen vorhanden. Die erhöhte Kernladung bewirkt, dass hier (wie auch im F_2 -Molekül) die π_{2p} -MO energiereicher sind als das σ_{2p_x} -MO, so dass die Elektronenkonfiguration folgendermaßen aussieht:



Gemäß der Hundschen Regel werden die beiden antibindenden π^*_{2p} -MO mit je einem Elektron besetzt; neben einer σ -Bindung liegen also gewissermaßen zwei „halbe“ π -Bindungen vor. Das O_2 -Molekül ist deshalb ein **paramagnetisches Diradikal**. Diese Tatsache kann mit keinem anderen Modell so einfach erklärt werden. Die Dissoziationsenergie von 498 kJ/mol und der Kern-Abstand von 121 pm entsprechen der Bindungsordnung von $BO = (6 - 2)/2 = 2$.

Das O_2^+ -Ion, das nicht nur in Gasentladungsröhren, sondern auch in salzartigen Festkörpern wie $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ auftritt, ist ebenfalls paramagnetisch (ein π^*_{2p} -MO ist noch besetzt), weil aber – im Gegensatz zum O_2 -Molekül – nur das eine antibindende MO besetzt ist, wird die Dissoziationsenergie größer (624 kJ/mol) und der Kernabstand kleiner (112 pm). Im O_2^- -Ion dagegen, sind beide antibindenden π^* -MO mit je zwei Elektronen besetzt, und die Bindungsordnung ist $BO = (6 - 4)/2 = 1$.

Ein Beispiel eines heteronuklearen Moleküls stellt das H – F-Molekül dar. Zur Überlappung (Linearkombination) mit dem 1s AO des H-Atoms eignet sich nur ein p-AO von Fluor (die Energien sind einigermaßen ähnlich). Die $2p_y$ - und $2p_z$ -AO von Fluor bilden keine MO; sie sind **nicht-bindend**.

Weil das $2p_x$ -AO von Fluor energieärmer (-günstiger) ist als das 1s-AO von Wasserstoff, trägt das $2p_x$ -Orbital des Fluors mehr zum MO bei als das 1s vom Wasserstoff und die bindenden Elektronen halten sich im Durchschnitt näher dem F-Kern auf. **Die Bindung wird dadurch polar**. Die beiden verbundenen Atome tragen eine positive bzw. negative **Partiellladung**.



Man erkennt, dass im Prinzip ein kontinuierlicher Übergang von der unpolaren Kovalenzbindung über die polare Kovalenzbindung bis zur Ionenbindung möglich ist. Im letzteren Fall bildet sich allerdings kein MO mehr.

Es soll aber hier nochmals betont werden, dass die bindende Wirkung doppelt besetzter MO auf rein elektrostatische Kräfte zurückzuführen ist: Die Anziehungskräfte zwischen den Elektronen (deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Gebiet zwischen den Kernen sich erhöht) und den Kernen.

Mehratomige Moleküle.

Bei der Anwendung der MO-Methode auf mehratomige Moleküle muss zuerst die genaue Lage der Atomkerne bekannt sein. Die Elektronen werden dann auf die verschiedenen MO, die sich aus den AO der einzelnen Atome durch Linearkombination aufbauen lassen, verteilt.

Die MO werden dabei durch Kombination von mehr als zwei AO erhalten und sind polyzentrisch, d.h. erstrecken sich zum Teil über das ganze Molekül.

Als Beispiel soll zunächst das Wassermolekül dienen.

Für die MO-Bildung stehen die 1s-AO der beiden Wasserstoffatome sowie das 2s- und die drei 2p-AO des O-Atoms zur Verfügung. Die drei Atomkerne schließen einen Winkel von etwa 105° ein.

Bindende MO werden erhalten, wenn man zwei 1s-AO der H-Atome sowohl mit den 2s-AO als auch mit den 2p_x- und den 2p_z-AO des O-Atoms kombiniert. Da das 2p_x-AO des O-Atoms bezüglich seiner Knotenebene (die zugleich eine Spiegelebene des Moleküls darstellt) antisymmetrisch ist, müssen die beiden 1s-AO mit entgegengesetztem Vorzeichen addiert werden. Damit entstehen folgende bindende MO:

$$\begin{array}{rcl} \sigma_z & = & c_1 \cdot 2p_z + c_2 \cdot 1s + c_2 \cdot 1s \\ \sigma_x & = & c_3 \cdot 2p_x + c_4 \cdot 1s - c_4 \cdot 1s \\ \sigma_s & = & c_5 \cdot 2s + c_6 \cdot 1s + c_6 \cdot 1s \end{array} \quad \begin{array}{l} \uparrow \\ | \text{ Energie nimmt zu} \\ | \end{array}$$

Das 2p_y-AO des O-Atoms kann mit den 1s-AO der H-Atome nicht überlappen – es steht senkrecht zur Molekülebene – es bleibt somit nicht-bindend.

Da die Energie des 1s-AO von Wasserstoff höher ist als die Energie der 2p-AO des Sauerstoffs, sind die Faktoren (Koeffizienten) c₁ bzw. c₃ größer als c₂ bzw. c₄; mit anderen Worten, die beiden H-Atome tragen eine positive Partialladung, das Sauerstoffatom eine negative. Das H₂O-Molekül ist polar.

Als zweites Beispiel betrachten wir das Molekül Methan (CH₄). Es enthält insgesamt 8 Valenzelektronen, so dass vier bindende MO erforderlich sind. Diese MO lassen sich als Kombination der 1s-AO der Wasserstoffatome mit den 2s-, 2p_x-, 2p_y-, und 2p_z-AO des Kohlenstoffs erhalten. Am energieärmsten ist das aus dem 2s-AO des Kohlenstoffatoms mit je einem 1s-AO der Wasserstoffatome gebildete MO (σ_s). Die drei 2p-AO des Kohlenstoffes ergeben mit den 1s-AO der Wasserstoffatome drei energiereichere (energiegleiche, entartete) MO (σ_x, σ_y, σ_z) + antibindende MO.

Die bisher betrachteten MO erstrecken sich über alle Atome des Moleküls und sind polyzentrisch, es sind delokalisierte MO. Es gibt dann kein einzelnes Orbital, das einer bestimmten CH-Bindung gleichgesetzt werden kann. Diese Vorstellung widerspricht aber der chemischen Intuition. Um MO zu erhalten, die bestimmten Bindungen entsprechen, müssen die delokalisierten MO in andere MO transformiert werden, wobei sich die Gesamtelektronendichte und die Gesamtenergie nicht ändern dürfen. Dies ist deshalb möglich, weil die Gesamtheit der MO eines Moleküls rechnerisch ohne weiteres durch eine gleiche Zahl anderer MO ersetzt werden kann. Man kann die Transformation so durchführen, dass dabei lauter zweizentrische, lokalisierte MO entstehen. In bestimmten Fällen erhält man dabei auch MO, die auf ein einziges Atom beschränkt sind: Nicht-bindende MO. Für das Methan erhält man auf diese Weise vier gleichwertige, an die Ecken eines Tetraeders gerichtete, lokalisierte MO.

Solche lokalisierten MO haben den Vorteil, dass sie die dem Chemiker geläufige Schreibweise der Lewis-Formeln beibehalten. Sie werden deshalb in der Literatur bevorzugt verwendet.

Man kann sich nun fragen, ob es nicht möglich wäre, die lokalisierten MO direkt aus den AO freier Atome zu konstruieren. Dies ist möglich. Nur müssen die tetraedrisch gerichteten Orbi-

tale durch Kombination von einem 2s- und drei 2p-AO entstehen. Man redet von **sp³-Hybrid-Orbitalen**.

Wenn man dann je ein sp³-Hybrid-AO des C-Atoms mit dem 1s-AO eines H-Atoms kombiniert, erhält man die lokalisierten MO von Methan.

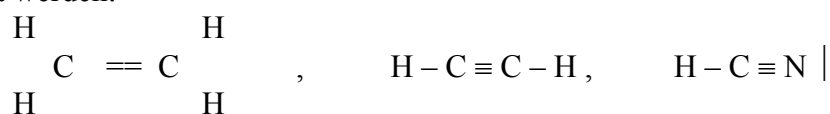
Die Bildung der Hybridorbitale, die **Hybridisierung**, ist also **kein physikalischer Vorgang**. Sie stellt vielmehr eine mathematische Umformung der 2s- und der 2p-AO dar mit dem Ziel, AO zu erhalten, die **nachher** für die Bildung lokalisierter MO geeigneter sind als die Ein-Elektronen-AO 2s-, 2p_x-, 2p_y-, 2p_z-. Um es nochmals zu betonen: Hybrid-Orbitale sind nichts anderes als transformierte AO. Die zur Beschreibung des Methanmoleküls erforderlichen vier lokalisierten MO können also entweder durch Transformation delocalisierter MO oder durch Linearkombination von sp³-Hybrid-AO mit dem 1s-AO der H-Atome erhalten werden.

Nicht nur für Kohlenstoff, sondern auch für Stickstoff und Sauerstoff entsprechen solche Hybrid-AO der chemischen Intuition. Während beim Kohlenstoff alle Orbitale Bindungen eingehen, ist dies beim Stickstoff und Sauerstoff nicht der Fall. Ein (bzw. zwei) Orbitale bleiben dort mit einem Elektronenpaar besetzt. Ein Vergleich der Strukturen dieser Hydride zeigt, dass ein lone-pair mehr Platz benötigt als ein bindendes Elektronenpaar. Dieses Modell trägt den Namen : Elektronenpaar-Abstoßungsmodell oder Gillespie-Regel .

Bei der Hybridisierung kann man selbstverständlich auch nur 2 2p- mit dem 2s-Orbital kombinieren; es entsteht dann ein sp²-Hybrid-Orbital und ein Elektron befindet sich noch in einem 2p-Orbital. Führt man diesen Gedankengang weiter, ergibt sich die Möglichkeit einer sp-Hybridisierung, wobei 2 Elektronen noch in jeweils einem p-Orbital lokalisiert sind.

Doppel- und Dreifachbindungen.

In zahlreichen Molekülen liegen Bindungen vor, welche durch mehr als ein Elektronenpaar bewerkstelligt werden:



Sowohl Doppel- als auch Dreifachbindungen treten hauptsächlich bei den Elementen der **zweiten Periode** auf, denn bei den Atomen höherer Perioden sitzen die einfach besetzten AO (besonders p-Orbitale) an der Oberfläche größerer (voluminöser) Atomrümpfe und können sich wegen der gegenseitigen Abstoßung der Atomrümpfe weniger stark überlagern. Es gibt eine regelrechte **Doppelbindungsregel**: Die im Überlappungsgebiet erhöhte Ladungsdichte vermag bei Atomen der Perioden höher als 2 die Abstoßung zwischen den Atomrümpfen nicht mehr zu kompensieren.

In einer Verbindung wie z.B. Ethen, C₂H₄ (früher Ethylen) ist jedes C-Atom mit drei anderen Bindungspartnern verbunden. Man kann dies (bei Verwendung bizenrischer, lokalisierter MO) dadurch beschreiben, dass man für die drei Bindungen der C-Atome drei sp²-Hybrid-Orbitale wählt (die sich durch Kombinationen eines 2s- und zweier 2p-Orbitale eines Atoms erhalten lassen). Durch Überlappung zweier solcher sp²-Hybridorbitale erhält man eine zylindersymmetrische (σ) C – C-Bindung; die C – H-Bindungen werden durch Kombination der übrigen sp²-AO mit dem 1s-Orbital je eines H-Atoms dargestellt. Bei jedem C-Atom verbleibt aber noch ein viertes Valenzelektron, ein 2p_y-Elektron. Durch Überlappung dieser beiden 2p_y-Orbitale kommt die zweite Bindung der Doppelbindung, eine π-Bindung zustande.

Im Ethin, C₂H₂ (früher Acetylen) wären die C-Atome gemäß diesen Überlegungen durch eine σ-Bindung (Überlagerung zweier sp-Hybrid-AO) und durch π-Bindungen (Überlagerung der beiden p_y- bzw. p_z-Orbitale) verbunden.

Nach dieser Darstellung bestehen Mehrfachbindungen somit aus zwei verschiedenen Bindungstypen: Eine σ-Bindung und eine oder zwei π-Bindungen.

Mesomerie und Aromatizität

Eine Auftrennung der Orbitale in **lokalisierte σ -** und **delokalisierte π -Orbitale** erweist sich bei zahlreichen organischen Molekülen mit **konjugierten Doppelbindungen** (zwei Doppelbindungen, zwischen welchen sich eine Einfachbindung befindet) zweckmäßig. Das einfachste Beispiel eines solchen Systems ist 1,3-Butadien.

Verschiedene experimentelle Ergebnisse deuten darauf hin, dass hier nicht zwei lokalisierte Doppelbindungen vorliegen, sondern dass die π -Elektronen in einem gewissen Ausmaß delokalisiert sind: Butadien absorbiert z.B. im UV bei etwa 217 nm, während Ethen (mit einer Doppelbindung) bei 180 nm absorbiert; mit anderen Worten, die π -Elektronen sind beim Butadien leichter anzuregen als beim Ethen. Weiter ist die mittlere Bindung in Butadien deutlich kürzer als eine sonstige C – C-Einfachbindung (wie in Ethan; 143 pm statt 154 pm) während die beiden Doppelbindungen etwas länger als die Ethen-Bindung sind (136 pm statt 134 pm). Das C-Gerüst lässt sich durch lokalisierte Kombinationen von sp^2 -Hybrid-AO beschreiben. Auch die 1s-Orbitale der H-Atome werden mit den sp^2 -Hybrid-AO gebunden (wie in Ethen). Die an jedem C-Atom verbleibenden, senkrecht zur Molekülebene stehenden $2p_z$ -AO können zu vier delokalisierten MO kombiniert werden. φ_1 , das günstigste von ihnen, wirkt zwischen allen vier C-Atomen bindend, während φ_2 (nächsthöhere Energie) zwischen den nominellen Doppelbindungen wirkt. φ_3^* wirkt über die nominelle Einfachbindung und nur φ_4^* ist vollkommen antibindend. Es gibt insgesamt eine **Stabilisierung durch Delokalisation, Mesomeriestabilisierung**.

Das extremste Beispiel eines Moleküls mit delokalisierten π -Elektronen ist jedoch **Benzen** (früher Benzol), C_6H_6 .

Im Benzen-Molekül ist jedes C-Atom mit drei anderen Atomen verbunden; die 6 Atome bilden dabei ein vollkommen regelmäßiges Sechseck.

Die C – C- und C – H-Bindungen können als σ -Bindungen beschrieben werden; für jedes C-Atom wählt man drei sp^2 -Hybrid-AO und kombiniert diese mit zwei sp^2 -Hybrid-AO anderer C-Atome sowie mit dem 1s-AO eines H-Atoms. An jedem C-Atom bleibt dann noch ein einfach besetztes $2p_z$ -AO übrig. Nach der Kekulé-Formel (1865) wäre nun eine Paarung von je zwei $2p_z$ -AO zu einem lokalisierten π -MO zu erwarten, so dass einfache und Doppelbindungen im Ring alternieren würden.

Tatsächlich tritt jedoch als Folge der damit verbundenen Energieabnahme eine vollkommene Delokalisation der 6 $2p_z$ -AO ein. Aus den 6 $2p_z$ -AO lassen sich 6 π -MO bilden, von denen im Grundzustand des Moleküls die drei energieärmsten (φ_1 , φ_2 und φ_3) mit je 2 Elektronen besetzt sind. Da hier π -MO mit relativ hochsymmetrischer Ladungsverteilung gebildet werden können, ist die Delokalisierungsenergie von Benzen recht hoch (etwa 150 kJ/mol).

Besonders einfach und anschaulich ist in diesem Fall die Auftrennung der Bindungen in lokalisierte σ - und delokalisierte π -Orbitale. Man muss sich aber bewusst sein, dass delokalisierte π -MO nur dann gebildet werden können, wenn die zu kombinierenden p_z -AO miteinander in einer Ebene liegen.

Die Struktur kann als Überlagerung mehrerer Lewis-Strukturen aufgefasst werden (und nicht als **eine** Lewis-Struktur). Es herrscht **Mesomerie** zwischen den **Grenzstrukturen**.

Van der Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken

Nicht nur Atome können Verbindungen eingehen, indem sie Moleküle bilden. Auch zwischen einzelnen Molekülen einer kovalenten Verbindung wirken Kräfte, die jedoch im allgemeinen nur schwach sind. Man erkennt, dass diese Kräfte sehr schwach sind, daran, dass molekulare Verbindungen gewöhnlich mehr oder wenig leicht flüchtig sind.

Bei tiefen Temperaturen, wenn die thermische Bewegung nicht mehr dazu beiträgt, dass schwache Bindungen schnell gelöst werden, gehen sogar die Edelgase van-der-Waals-Bindungen mit anderen Atomen und Molekülen ein.

Ebenso wie die Kovalenz- und die Ionenbindungen beruhen auch die van der Waals Kräfte letzten Endes auf der Anziehung zwischen entgegengesetzten elektrischen Ladungen. In einem Atom, z.B. ein Edelgasatom, oder in einem Molekül bewegen sich die Elektronen innerhalb bestimmter Räume um den Atomkern. Nun kann dabei während ganz kurzer Zeit die Ladungsverteilung unsymmetrisch werden, so dass das Atom bzw. Molekül als Dipol mit einer negativen und einer positiven Seite erscheint. Ist in diesem Moment ein anderes Atom oder Molekül in der Nähe, so werden dessen Elektronen in Richtung zur positiven Seite des ersten Atoms (Moleküls) verschoben, so dass auch dieses zweite Atom (Molekül) zu einem Dipol wird. Weil ein solcher Dipol im Gegensatz zu den permanenten Dipolen polarer Moleküle, wie z.B. dem HCl- oder dem Wasser-Molekül – erst unter der Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes entsteht, nennt man ihn einen **induzierten Dipol**. Van der Waals Kräfte sind nichts anderes als elektrostatische Kräfte zwischen solchen induzierten Dipolen. Diese Kraft ist proportional r^{-6} , sie nimmt somit sehr rasch ab, wenn Dipole von einander entfernt werden. Zum Vergleich sei daran erinnert, dass Coulomb-Kräfte nur proportional r^{-2} abnehmen.

Vergleicht man die Siedepunkte der vier Halogenwasserstoffverbindungen oder der Wasserstoffverbindungen von Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, so erkennt man, wie jeweils die erste Verbindung einer solchen Reihe einen ganz abnorm hohen Siedepunkt besitzt – eigentlich sollten ja HF und H₂O tiefer sieden als HCl bzw. H₂S, weil sie jeweils leichter sind. Aber offenbar sind in diesen Fällen die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen ganz besonders groß. Dies muss davon herrühren, dass die HF- und H₂O-Moleküle (in geringerem Maße auch NH₃) wegen ihren stark polaren Kovalenzbindungen ausgesprochen permanente Dipole darstellen und diese sich sehr stark anziehen. Diese Dipolkräfte sind wesentlich größer als die van der Waals Kräfte, weil – im Gegensatz zu den induzierten Dipolen – die Ladungsverteilung im HF- und H₂O-Molekül dauernd unsymmetrisch ist. Solche Dipolkräfte sind besonders wirksam, wenn ein H-Atom mit einem stark elektronegativen F-, O-, oder N-Atom verbunden ist. Das dann positiv polarisierte H-Atom wirkt wegen seiner geringen Größe nach außen auf ein anderes negativ polarisiertes Atom ganz besonders stark anziehend. Für diese Fälle verwendet man die Bezeichnung: Wasserstoffbrücke. Es handelt sich dabei nicht richtig um eine Bindung sondern um eine Auswirkung der Polarität.

Die „Bindungsenthalpie“ einer H-Brücke ist naturgemäß viel kleiner als die Bindungsenthalpie einer echten Atombindung. So beträgt beispielsweise die Bindungsenthalpie der stärksten H-Brücke - F ··· H - etwa 25 – 33 kJ/mol, wogegen die Bindungsenthalpie der H – H-Bindung im molekularen Wasserstoff 436 kJ/mol ausmacht. Die Bindungsstärke ist somit um einen Faktor 10 kleiner als die einer richtigen Bindung.

Trotzdem handelt es sich bei diesen Bindungskräften um eine außerordentlich wichtige Erscheinung. Sie bedingt z.B. eine Reihe „anormaler“ Eigenschaften, die bei zahlreichen Verbindungen beobachtet werden: Auffallend hohe Schmelz- und Siedepunkte mancher Wasserstoffverbindungen (wie eben gezeigt), aber auch für Alkohole, Carbonsäuren und Aminen; die ausgeprägte Mischbarkeit niederer Alkohole und Carbonsäuren mit Wasser; geringere Dichte von Eis verglichen mit flüssigem Wasser bei 0 °C – und überhaupt viele Eigenschaften des Wassers (Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante, u.v.m.).

Eine weitere bedeutsame Rolle spielen H-Brücken auch beim Aufbau der Proteine und der als Träger der Erbeigenschaften wichtigen Nukleinsäure, DNA.

Theoretische (quantenchemische) Berechnungen

Schauen wir uns mal an, wie theoretische Rechnungen, die Molekülstrukturen und Zustandenergien vorhersagen können.

Die Ausgangslage ist, wie wir schon gesehen haben, die Schrödingergleichung, die für das H-Atom geschlossen lösbar ist, aber schon beim Wasserstoff-Ion, H₂⁺ mit Näherungsmethoden berechnet werden muss.

H_2^+ ist ein Dreikörpersystem aus zwei identischen Wasserstoffkernen der Masse M (Ortsvektoren \mathbf{R}_A bzw. \mathbf{R}_B) und einem Elektron am Ort \mathbf{r} . Dies ist das einfachste Molekül, das es gibt, ja, das es geben kann. Der zugehörige Hamiltonoperator lautet in atomaren Einheiten [$m=1, \hbar=1, Z=1$] :

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{2M}(\Delta_A + \Delta_B) - \frac{1}{|r - R_A|} - \frac{1}{|r - R_B|} + \frac{1}{|R_A - R_B|}$$

Kernmasse relativ zu Elektronenmasse ↙

Δ_A und Δ_B bezeichnen die Laplace-Operatoren der beiden Kerne:

$$\Delta_a = \frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2}$$

Δ ist der Laplace-Operator des Elektrons.

In der Born-Oppenheimer-Näherung werden die Kerne als unbeweglich gegenüber der schnellen Elektronenbewegung angesehen. In dieser Näherung bewegen sich somit die Elektronen um ein „eingefrorenes“ Kerngerüst. Für eingefrorene Kernpositionen ist die kinetische Energie $(-1/2M)(\Delta_A + \Delta_B)$ der Kerne 0 und die Abstoßungsenergie der Kerne konstant, so dass der Hamiltonoperator auf den elektronischen Hamiltonoperator reduziert wird:

$$\hat{H}^e = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{|r - R_A|} - \frac{1}{|r - R_B|}$$

Bei festem Kerngerüst sind die stationären Zustände des Elektrons durch Zustandsfunktionen, $\psi_j^e = \psi_j^e(\{\mathbf{r}\}; \mathbf{R})$ gegeben, die parametrisch noch vom Kernabstand $\mathbf{R} \equiv |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ abhängen.

Ebenso sind die Eigenwerte ε_j^e der elektronischen Schrödingergleichung:

$$\mathbf{H}^e \psi_j^e = \varepsilon_j^e \psi_j^e$$

Funktionen von \mathbf{R} :

$$\varepsilon_j^e = \varepsilon_j^e(\mathbf{R}).$$

Die Darstellung der Abhängigkeit der j 'ten Born-Oppenheimer Gesamtenergie vom Kernabstand:

$$\varepsilon_j(\mathbf{R}) = \varepsilon_j^e(\mathbf{R}) + 1/\mathbf{R}$$

ist eine Potentialkurve, deren Minimum dem **Gleichgewichtsabstand** \mathbf{R}_j^e des Moleküls im j 'ten elektronischen Zustand entspricht.

Das H_2^+ -Ion ist nur im elektronischen Grundzustand ($j = 1$) stabil. Die Energiedifferenz $\varepsilon_1(\infty) - \varepsilon_1(\mathbf{R}_j^e)$ ist die **Bindungsenergie** des Ions im Grundzustand.

Wir haben das H_2^+ -Ion herausgesucht weil – und das ist eine Besonderheit – seine elektronische Schrödingergleichung **geschlossen** lösbar ist.

Als Lösungsverfahren wurde hier die Variablen-trennung eingesetzt, aber weil dieses Verfahren nicht allgemein anwendbar ist, wollen wir versuchen, die Potentialkurve des Grundzustandes aus dem **Variationsprinzip** abzuleiten.

Das Variationsprinzip angewandt auf diese Problematik lautet:

Sei Ψ eine dem Pauli-Prinzip genügende Eigenfunktion eines Hamiltonoperators \mathbf{H}^e mit kleinstmöglichem Eigenwert ε . Für eine **beliebige** (dem Pauli-Prinzip genügende) Testfunktion ψ ist der Erwartungswert $\langle \mathbf{H} \rangle$ der Energie bezüglich ψ immer größer oder gleich dem exakten niedrigsten Eigenwert ε (bezüglich der Eigenfunktion Ψ):

$$\left\langle \hat{H} \right\rangle = \frac{\int \psi^* H^e \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \equiv \frac{\langle \psi | H^e | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq \varepsilon$$

Das Variationsprinzip legt folgendes Verfahren zur approximativen Berechnung elektronischer Zustandsfunktionen und deren Energie nahe: Man setzt die **Testfunktion** als Linearkombination einer Menge fest vorgegebbarer, linear unabhängiger Basisfunktionen $\{\phi_i \mid i = 1, 2, 3, \dots, k\}$ an:

$$\psi = \sum c_i \phi_i \quad \text{und} \quad \psi^* = \sum c_i^* \phi_i^*$$

und bestimmt die optimalen Koeffizienten mit Hilfe des Variationsprinzips. Die approximative Zustandsenergie $\langle \varepsilon \rangle$ ist gleich demjenigen Erwartungswert $\langle \mathbf{H} \rangle$, für den sämtliche partielle Ableitungen nach den Koeffizienten $\{c_i \mid i = 1, 2, 3, \dots, k\}$ und $\{c_i^* \mid i = 1, 2, 3, \dots, k\}$ verschwinden (die Funktion hat an dieser Stelle ein Extremum (Minimum)):

$$\frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial c_i} = \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial c_i^*} = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots, k)$$

Die Basisfunktionen $\{\phi_i \mid i = 1, 2, 3, \dots, k\}$ sollte man möglichst klug wählen. Für den Chemiker ist es intuitiv naheliegend die Testfunktionen ψ für einen elektronischen Zustand eines molekularen Systems als **Linearkombination von Atomorbitalen** zu wählen (LCAO).

Wählt man im Fall des H_2^+ -Ions einen **Minimalbasissatz**, bestehend aus zwei reellwertigen Atomorbitalen $\phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ und $\phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$, zentriert am Kern mit dem Ortsvektor \mathbf{R}_A , beziehungsweise am Kern mit dem Ortsvektor \mathbf{R}_B , so lautet der zugehörige LCAO-Variationsatz für eine reelle approximative **Einelektronen-Zustandsfunktion**, d.h. ein reelles **Molekülorbital** $\psi(\mathbf{r})$:

$$\psi(\underline{r}) = c_A \varphi_A \left(\underline{r} - \underline{R}_A \right) + c_B \varphi_B \left(\underline{r} - \underline{R}_B \right)$$

Für den Erwartungswert $\langle \mathbf{H} \rangle$ der Energie des elektronischen Hamiltonoperators erhält man:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}^e \rangle &= \frac{\int \psi^* \hat{H}^e \psi d r}{\int \psi^* \psi d r} = \frac{\int (c_A \varphi_A + c_B \varphi_B) \hat{H}^e (c_A \varphi_A + c_B \varphi_B) d r}{\int (c_A \varphi_A + c_B \varphi_B) (c_A \varphi_A + c_B \varphi_B) d r} \\ &= \frac{c_A^2 H_{AA} + c_A c_B H_{AB} + c_B c_A H_{BA} + c_B^2 H_{BB}}{c_A^2 S_{AA} + c_A c_B S_{AB} + c_B c_A S_{BA} + c_B^2 S_{BB}} = \frac{(c_A^2 + c_B^2) H_{AA} + 2 c_A c_B H_{AB}}{(c_A^2 + c_B^2) S_{AA} + 2 c_A c_B S_{AB}} \end{aligned}$$

mit den folgenden vier Integraltypen:

$$\begin{aligned} \text{Coulombintegral: } H_{AA} &\equiv \int \varphi_A^* H^e \varphi_A d r = \int \varphi_B^* H^e \varphi_B d r = \langle A | H^e | A \rangle \\ \text{Resonanzintegral: } H_{AB} &\equiv \int \varphi_A^* H^e \varphi_B d r = \int \varphi_B^* H^e \varphi_A d r = \langle A | H^e | B \rangle \\ \text{Überlappungsintegral: } S_{AB} &\equiv \int \varphi_A^* \varphi_B d r = \int \varphi_B^* \varphi_A d r = \langle A | B \rangle \end{aligned}$$

Sind die Atomorbitale φ_A und φ_B normiert, so gilt für das

$$\text{Normierungsintegral: } S_{AA} \equiv \int \varphi_A^* \varphi_A d r = \int \varphi_B^* \varphi_B d r = \langle A | A \rangle : S_{AA} = 1.$$

Nach dem Variationsprinzip sind diejenigen Werte von c_A und c_B gesucht, für die $\langle H^e \rangle$ minimal ist, deren partielle Ableitungen nach c_A und c_B also verschwinden:

$$\frac{\partial \langle H^e \rangle}{\partial c_A} = \frac{\partial \langle H^e \rangle}{\partial c_B} = 0.$$

Der Erwartungswert $\langle H^e \rangle$ der diese Minimierungsbedingungen erfüllt, ist gleich der mit dem gewählten Variationsansatz ψ erzielbaren niedrigsten Energie $\langle \varepsilon \rangle$. Sie ist also eine **bezüglich ψ beste Approximation** an dem exakten Eigenwert ε .

Die partiellen Ableitungen nach c_A und c_B führen zu folgenden linearen homogenen Gleichungssystemen, den **Säkulargleichungen**:

$$\begin{aligned} (H_{AA} - S_{AA} \langle \varepsilon \rangle) c_A + (H_{AB} - S_{AB} \langle \varepsilon \rangle) c_B &= 0 \\ (H_{AB} - S_{AB} \langle \varepsilon \rangle) c_A + (H_{AA} - S_{AA} \langle \varepsilon \rangle) c_B &= 0 \end{aligned}$$

Ein solches lineares homogenes Gleichungssystem hat immer dann eine **nicht-triviale** Lösung, wenn die aus den Säkulargleichungen gebildete Säkular determinante verschwindet:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - S_{AA} \langle \varepsilon \rangle & H_{AB} - S_{AB} \langle \varepsilon \rangle \\ H_{AB} - S_{AB} \langle \varepsilon \rangle & H_{AA} - S_{AA} \langle \varepsilon \rangle \end{vmatrix} = 0$$

Die Entwicklung der Säkular determinante

$$(H_{AA} - S_{AA} \langle \varepsilon \rangle)^2 - (H_{AB} - S_{AB} \langle \varepsilon \rangle)^2 = 0$$

ergibt ein **charakteristisches Polynom** k 'ter Ordnung in der approximativen Zustandsenergie $\langle \varepsilon \rangle$, wobei k die Zahl der vorgegebenen Basisfunktionen ist. Den k Wurzeln des charakteristischen Polynoms für die elektronische Zustandsenergie (Orbitalenergie) $\langle \varepsilon^e \rangle$ entsprechen k Ein-Elektronen-Zustandsfunktionen ψ (Molekülorbitale). Im betrachteten (zweidimensionalen) Fall erhält man die beiden Energien

$$\langle \varepsilon^e \rangle = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \quad (S \equiv S_{AB})$$

Die Form der zu diesen beiden Orbitalenergien gehörenden Molekülorbitale ψ_+ und ψ_- erhält man durch Einsetzen von $\langle \varepsilon_+ \rangle$ bzw. $\langle \varepsilon_- \rangle$ in die Säkulargleichungen. c_A und c_B beider Molekülorbitale lassen sich eindeutig bestimmen, wenn zusätzlich die Normierungsbedingungen $\int |\psi_{\pm}|^2 d\mathbf{r} = 1$ erfüllt sein sollen. Man erhält dann:

$$\psi_{\pm} = (2 + 2S)^{-1/2} (\varphi_A \pm \varphi_B).$$

Die Integrale H_{AA} , H_{AB} und S hängen vom Kernabstand \mathbf{R} ab; sie lassen sich analytisch berechnen:

$$\begin{aligned} H_{AA} &= -\frac{1}{2} + (1 + 1/R)e^{-2R} \\ H_{AB} &= (1/R - \frac{1}{2} - 7R/6 - R^2/6)e^{-R} \\ S &= (1 + R + R^2/3)e^{-R} \end{aligned}$$

Schon der einfache Minimalbasissatz – LCAO-Ansatz – liefert damit zwei Born-Oppenheimer-Potentialkurven, welche die **qualitativen** Eigenschaften der exakten Lösung zutreffend wiedergeben, wenn das Ergebnis auch numerisch nicht befriedigt: H_2^+ besitzt im Grundzustand ein Potentialminimum und existiert daher als stabiles Molekül. Die Potentialkurve $\varepsilon_-(R) = \langle \varepsilon_-^e(R) \rangle + 1/R$ besitzt kein solches Minimum. Man wird daher erwarten, dass das H_2^+ -Ion im ersten elektronisch angeregten Zustand ψ_- zerfällt.

Durch Verwendung größerer Sätze von Basisfunktionen und somit einem erhöhten Rechenaufwand, kann man das Resultat verbessern.

In der Praxis verwendet man **ab initio-Methoden**, ein Verfahren, das auf Ein-Elektronenfunktionen basiert.

Das skizzierte Verfahren lässt sich auf Systeme mit mehreren Elektronen verallgemeinern und folgendermaßen kompakt formulieren:

Bildet man den Erwartungswert $\langle H^e \rangle$ durch Einsetzen des linearen Variationsansatzes

$$\psi_j = \sum c_{vj} \varphi_v \quad \text{und} \quad \psi_j^* = \sum c_{\mu j}^* \varphi_{\mu}^*$$

für die j 'te **Ein-Elektronen-Zustandsfunktion** ψ_j der Energie E_j :

$$\langle H^e \rangle = \frac{\int \psi_j^* H^e \psi_j d r_-}{\int \psi_j^* \psi_j d r_-} = \frac{\sum_{\mu, \nu=1}^k c_{\mu_j}^* c_{\nu_j} \int \varphi_{\mu}^* H^e \varphi_{\nu} d r_-}{\sum_{\mu, \nu=1}^k c_{\mu_j}^* c_{\nu_j} \int \varphi_{\mu}^* \varphi_{\nu} d r_-} = E_j \geq \varepsilon_j$$

$$\rightarrow \sum_{\mu, \nu=1}^k H_{\mu\nu} c_{\mu_j}^* c_{\nu_j} = \left(\sum_{\mu, \nu=1}^k S_{\mu\nu} c_{\mu_j}^* c_{\nu_j} \right) \cdot E_j$$

wobei: $H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^* H^e \varphi_{\nu} d r_-$ und $S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^* \varphi_{\nu} d r_-$.

Partielle Differentiation nach $c_{\mu_j}^*$ ergibt:

$$\sum_{\nu=1}^k H_{\mu\nu} c_{\nu_j} = \left(\sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} c_{\nu_j} \right) \cdot E_j + \left(\sum_{\mu, \nu=1}^k S_{\mu\nu} c_{\mu_j}^* c_{\nu_j} \right) \cdot \frac{\partial E_j}{\partial c_{\mu_j}^*}$$

So erhält man mit der Minimierungsbedingung:

$$\frac{\partial E_j}{\partial c_{\mu_j}^*} = \frac{\partial E_j}{\partial c_{\nu_j}} = 0 \quad (\mu, \nu = 1, 2, \dots, k)$$

die folgende kompakte Gleichung:

$$\underline{(\underline{H}\underline{C})}_{\mu_j} = \underline{(\underline{S}\underline{C})}_{\mu_j} E_j = \underline{(\underline{S}\underline{C}\underline{E})}_{\mu_j}$$

\underline{H} ist die Hermitesche Hamiltonmatrix mit den Coulombintegralen $H_{\mu\mu}$ als Diagonalelemente und den Resonanzintegralen $H_{\mu\nu}$ ($\nu \neq \mu$) als Außerdiagonalelementen: $H_{\mu\nu} = H_{\nu\mu}^*$ (Hermitesch)

\underline{S} ist die Hermitesche Matrix der Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu} = S_{\nu\mu}^*$. \underline{C} ist die Matrix der LCAO-Koeffizienten c_{ν_j} des Variationsansatzes mit der Eigenschaft $\underline{C}^+ \underline{S} \underline{C} = \underline{1}$.

\underline{E} ist die reelle Diagonalmatrix der Energien E_j : $(\underline{E})_{jj} = E_j$.

Partielle Differentiation nach c_{ν_j} liefert das entsprechende komplex konjugierte Ergebnis. Die Matrixgleichung:

$$\underline{H}\underline{C} = \underline{S}\underline{C}\underline{E}$$

stellt eine kompakte Formulierung des Säkulargleichungssystems dar und kann (sobald \underline{H} und \underline{S} bekannt sind) mit Hilfe numerischer Standardverfahren in drei Schritten gelöst werden:

- 1: Orthogonalisierung der Hamiltonmatrix unter Verwendung einer Matrix \underline{X} mit den Eigenschaften: $\underline{X}^+ \underline{S} \underline{X} = \underline{1}$.
Einfügen der Einheitsmatrix $\underline{1} = \underline{X}\underline{X}^{-1}$ und Multiplikation der Gleichung $\underline{H}\underline{C} = \underline{S}\underline{C}\underline{E}$ von links mit \underline{X}^+ ergibt:

$$\underline{X}^+ \underline{H} \underline{1} \underline{C} = \underline{X}^+ \underline{S} \underline{1} \underline{C} \underline{E}$$

oder
$$\underline{X}^+ \underline{H} \underline{X} \underline{X}^{-1} \underline{C} = \underline{X}^+ \underline{S} \underline{X} \underline{X}^{-1} \underline{C} \underline{E}$$

oder
$$\underline{H}' \underline{C}' = \underline{S}' \underline{1} \underline{C}' \underline{E}$$

2: Die so erhaltene Matrixgleichung $\underline{H}'\underline{C}' = \underline{C}'\underline{E}$ der orthogonalisierten Basis ist durch Diagonalisierung von \underline{H}' zu lösen:

$$\underline{C}'^+ \underline{H}' \underline{C}' = \underline{E}$$

3: Die Rücktransformation von \underline{C}' in die ursprüngliche (nicht-orthogonale) Basis ergibt:

$$\underline{C} = \underline{X}\underline{C}'$$

Gebräuchlich sind drei Orthogonalisierungsverfahren (nach Löwdin oder Schmidt), die die Berechnung einer orthogonalisierenden Matrix \underline{X} ermöglichen.

Bei der Matrixdiagonalisierung von \underline{H}' bedient man sich oft der Standardverfahren von Jacobi oder Givens bzw. Householder und Wilkinson.

Wenden wir dieses Verfahren auf das Wasserstoffmolekül an: Der elektronische Hamiltonoperator des Wasserstoffmoleküls, H_2 lautet in atomaren Einheiten:

$$\begin{aligned} H^e &= -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{1}{\left| \underline{r}_1 - \underline{R}_A \right|} - \frac{1}{\left| \underline{r}_1 - \underline{R}_B \right|} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{1}{\left| \underline{r}_2 - \underline{R}_A \right|} - \frac{1}{\left| \underline{r}_2 - \underline{R}_B \right|} + \frac{1}{\left| \underline{r}_1 - \underline{r}_2 \right|} \\ &= \underset{-}{h(r_1)} + \underset{-}{h(r_2)} + \underset{-}{h(r_{12})} \end{aligned}$$

Δ_1 und Δ_2 bezeichnen die Laplace-Operatoren der beiden Elektronen. Ignoriert man die interelektronische Wechselwirkungsenergie, $h(r_{12}) = +1/|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|$, so setzt sich der restliche Hamiltonoperator H^e voneinander unabhängiger Elektronen (independent electrons) additiv aus zwei formgleichen Teiloperatoren h zusammen, von denen jeder nur von den Koordinaten **eines** Elektrons abhängt:

$$\mathbf{H}^{ie} = \mathbf{h}(\underline{r}_1) + \mathbf{h}(\underline{r}_2)$$

Die Eigenfunktionen der Ein-Elektronen-Operatoren $\mathbf{h}(\underline{r}_1)$ und $\mathbf{h}(\underline{r}_2)$ sind raumabhängige Molekülorbitale $\psi(\underline{r}_1)$ und $\psi(\underline{r}_2)$ wie beim H_2^+ . Aus k vorgegebenen Basisfunktionen $\{\varphi_j \mid j = 1, 2, \dots, k\}$ sind genau so viele Raumorbitale $\{\psi_j \mid j = 1, 2, \dots, k\}$ konstruierbar. Zustandsfunktionen von Elektronen, die sowohl ihre **räumliche Verteilung** als auch **ihren Spin** beschreiben, heißen **Spinorbitale** $\chi(\underline{x}_i)$. Aus jedem raumabhängigen Molekülorbital $\psi_j(\underline{r}_i)$ lassen sich zwei verschiedene Spinorbitale bilden, indem man es mit einem von den Spinfunktionen $\alpha(\omega_i)$ und $\beta(\omega_i)$ multipliziert:

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2j-1}(\underline{x}_i) &= \psi_j(\underline{r}_i)\alpha(\omega_i) \\ \chi_{2j}(\underline{x}_i) &= \psi_j(\underline{r}_i)\beta(\omega_i) \end{aligned} \right\} \quad j = 1, 2, \dots, k$$

Bilden die k Raumorbitale einen orthonormalen Satz, so sind auch die $2k$ Spinorbitale orthonormiert:

$$\int \chi_j^*(\underline{x}_i)\chi_g(\underline{x}_i) = \delta_{jg} \quad [\delta_{jg} = 1 \text{ wenn } j = g, \text{ sonst } 0]$$

Auch die so konstruierten Spinorbitale sind Eigenfunktionen der Ein-Elektronen-Operatoren $\mathbf{h}(\underline{r}_i)$, die als raumabhängige Operatoren nicht auf die Spinkoordinaten ω_i einwirken können:

$$\mathbf{h}(\underline{r}_i) \chi_j(\underline{x}_i) = E_j \chi_j(\underline{x}_i).$$

Wir nehmen an, dass ein Hamiltonoperator \mathbf{H}^{ie} ein N-Elektronen-System als Summe von N Ein-Elektronen-Operatoren schreiben lässt:

$$\mathbf{H}^{ie} = \sum \mathbf{h}(\underline{r}_i)$$

Somit setzt sich jede N-Elektronen-Zustandsfunktion $\Psi^{ie}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N)$ der Energie ε^{ie} , die die Eigenwertgleichung

$$\mathbf{H}^{ie} \Psi^{ie} = \varepsilon^{ie} \Psi^{ie}$$

erfüllt, multiplikativ aus N Spinorbitalen der einzelnen Elektronen zusammen:

$$\Psi^{ie}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) = \chi_i(\underline{x}_1) \chi_j(\underline{x}_2) \dots \chi_k(\underline{x}_N)$$

Die Zustandsenergie ε^{ie} ist dann gleich der Summe der in Ψ^{ie} enthaltenen Spinorbitalenergien

$$\varepsilon^{ie} = E_i + E_j + \dots + E_k$$

Solche N-Elektronen-**Hartree**-Produkte $\Psi^{ie}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N)$ sind **unkorrelierte** Zustandsfunktionen. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron mit der Spinfunktion von ω_1 in dem am Ort \underline{r}_1 zentrierten Volumenelement $d\underline{r}_1$ zu finden, und gleichzeitig das Elektron der Spinfunktion von ω_2 in dem am Ort \underline{r}_2 zentrierten Volumenelement $d\underline{r}_2$ anzutreffen usw.

$$|\Psi^{ie}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N)|^2 d\underline{x}_1 d\underline{x}_2 \dots d\underline{x}_N$$

ist gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten, weil die Ereignisse unkorreliert sind.

$$|\chi_i(\underline{x}_1)|^2 |\chi_j(\underline{x}_2)|^2 \dots |\chi_k(\underline{x}_N)|^2$$

Nun sind Hartree-Produkte zwar Lösungen der Schrödingergleichung

$$\mathbf{H}^{ie} \Psi^{ie} = \varepsilon^{ie} \Psi^{ie},$$

aber die vom Pauli-Prinzip geforderte Antisymmetrie beim Vertauschen zweier beliebiger Elektronenkoordinaten \underline{x}_i und \underline{x}_j erfüllen sie **nicht**. Ferner wird der Ununterscheidbarkeit der Elektronen nicht Rechnung getragen; vielmehr ist Elektron 1 eindeutig dem Spinorbital χ_i zugeordnet – usw.

An der Form unkorrelierter elektronischer Zustandsfunktionen und ihrer Energien ändert sich nichts, wenn man die $\mathbf{h}(\underline{r}_i)$ als **effektive** Ein-Elektronen-Operatoren auffasst, die die Effekte der innerelektronischen Repulsion in nicht-spezifisierbarer Weise miteinschließen:

$$\mathbf{H}^e = \sum \mathbf{h}_{\text{eff}}(\underline{r}_i)$$

aber im Gegensatz zum H_2^+ -Ion, bei dem die Zustandsenergie ε^e auf Coulomb-, Resonanz-, Überlappungs-, und Normierungsintegrale über den vorgegebenen Basisorbitalen zurückgeführt werden konnten, können entsprechende Ein-Elektronen-Integrale der N identischen Ein-Elektronen-Operatoren, $\mathbf{h}_{\text{eff}}(\underline{r}_i)$

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu} &= \int \chi_{\mu}^*(\underline{r}) \hat{h}_{\text{eff}}(\underline{r}) \chi_{\nu}(\underline{r}) d\underline{x} \\ &= \int \varphi_{\mu}^*(\underline{r}) \begin{Bmatrix} \alpha^*(\omega) \\ \beta^*(\omega) \end{Bmatrix} \hat{h}_{\text{eff}}(\underline{r}) \varphi_{\nu}(\underline{r}) \begin{Bmatrix} \alpha(\omega) \\ \beta(\omega) \end{Bmatrix} d\underline{r} d\omega \\ &= \int \varphi_{\mu}^* \hat{h}_{\text{eff}}(\underline{r}) \varphi_{\nu}(\underline{r}) d\underline{r} \end{aligned}$$

nicht mehr berechnet werden, weil $\mathbf{h}_{\text{eff}}(\underline{r})$ nicht explizit formuliert werden kann. Im einfachen **Hückel-Molekülorbital-Verfahren** (HMO) **parametrisiert** man deshalb die Elemente der Hamiltonmatrix \mathbf{H} nach modellhaft postulierten Regeln. Angewandt auf die Minimalbasisbeschreibung des H_2 -Moleküls lauten sie:

$$(\mathbf{H})_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^* \mathbf{h}_{\text{eff}}(\underline{r}) \varphi_{\nu} d\underline{r} \quad [= \alpha \text{ falls } \mu = \nu \text{ und } = \beta \text{ falls } \mu \neq \nu]$$

α entspricht dem Wert eines effektiven Coulomb-Integrals und definiert den Ursprung der Energieskala (d.h. $\alpha = 0$). β bezeichnet den negativen Wert eines effektiven Resonanz-Integrals über an unmittelbar **benachbarten** Zentren lokalisierten Basisorbitalen und dient als Energieeinheit (d.h. $\beta = 1$).

Von den Basisorbitalen φ_A und φ_B wird angenommen, dass sie orthonormiert sind, d.h. $\underline{S} = \underline{1}$. Die Matrixgleichung $\underline{HC} = \underline{CE}$ mit der nach Hückel parametrisierten Hamiltonmatrix (Hückelmatrix)

$$\underline{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

kann durch Diagonalisieren von \underline{H} gelöst werden.

$$\underline{C}^+ \underline{HC} = \underline{E}$$

Die Gesamtenergie (in Einheiten von β mit α als Skalaursprung) der verschiedenen Zustände des H_2 -Moleküls ist gleich der Summe der Energien $(\underline{E})_{\beta\beta}$ der besetzten Spinorbitale. Im Grundzustand sind die niedrigsten Spinorbitale besetzt; die Grundzustandsenergie ist entsprechend gleich der Summe der beiden niedrigsten Eigenwerte. α und β können nachträglich durch Vergleich mit experimentell bestimmten Größen von Fall zu Fall ermittelt werden. HMO gehört damit zu den **semiempirischen** Modellverfahren.

Im Gegensatz zum einfachen HMO-Verfahren wird beim ebenfalls semiempirischen **Extended-Hückel-Verfahren** (EHMO) die Überlappungsmatrix \underline{S} eines **definierten Atomorbitalbasis** explizit ausgerechnet. Zu diesem Zweck ist es nötig, die Geometrie des Kerngerüsts vorzugeben, an dessen Zentren die Basisorbitale lokalisiert sind (und nicht nur die Verknüpfungstopologie wie beim HMO-Verfahren). Die Coulomb-Integrale $H_{\beta\beta}$ werden Modellhaft

mit empirisch bestimmten **atomaren Valenzorbital-Ionisierungspotentialen (VOIP)** gleichgesetzt. Für die Außerdiagonalen Elemente (Resonanzintegrale) der Extended-Hückel-Matrix hat sich folgende Formel bewährt:

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2} F (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) S_{\mu\nu} \quad [v \neq \mu]$$

Der Skalierungsfaktor F wird ebenfalls empirisch justiert. Durch zahlreiche Anwendungen von EHMO haben sich einige Sätze von Standardparametern durchgesetzt, die viele empirische Messgrößen hinreichend genau reproduzieren vermögen oder zumindest qualitative Vorhersagen zulassen.

Betrachten wir wieder das Zwei-Elektronen-System (H_2) mit den besetzten Spinorbitalen χ_i und χ_j und den entsprechenden Hartree-Produkten

$$\begin{aligned} \Psi_{12}^{ie}(\underline{x}_1, \underline{x}_2) &= \chi_i(\underline{x}_1)\chi_j(\underline{x}_2) \\ \Psi_{21}^{ie}(\underline{x}_1, \underline{x}_2) &= \chi_i(\underline{x}_2)\chi_j(\underline{x}_1) \end{aligned}$$

Dass diese Hartree-Produkte das Pauliprinzip nicht erfüllen, und dass hierbei die Individualität der Elektronen impliziert wird, ist für uns Anlass, das jetzt auszubessern.

Die folgende (normierte) Kombination beider Hartree-Produkte:

$$\Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2) = (1/\sqrt{2})(\chi_i(\underline{x}_1)\chi_j(\underline{x}_2) - \chi_j(\underline{x}_1)\chi_i(\underline{x}_2))$$

ist **antisymmetrisch** und **unterscheidet die beiden Elektronen nicht**.

$$\Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2) = -\Psi(\underline{x}_2, \underline{x}_1).$$

Die neue Funktion lautet in anderen Worten:

$$\Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\underline{x}_1) & \chi_j(\underline{x}_1) \\ \chi_i(\underline{x}_2) & \chi_j(\underline{x}_2) \end{vmatrix}$$

und für ein N-Elektronensystem hat eine solche **Slater-Determinante** die folgende Form:

$$\Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\underline{x}_1) & \chi_j(\underline{x}_1) & \dots & \chi_k(\underline{x}_1) \\ \chi_i(\underline{x}_2) & \chi_j(\underline{x}_2) & \dots & \chi_k(\underline{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\underline{x}_N) & \chi_j(\underline{x}_N) & \dots & \chi_k(\underline{x}_N) \end{vmatrix}$$

Der Zeilenindex bezeichnet die Elektronen, der Spaltenindex die besetzten Spinorbitale.

Ein Vertauschen der Koordinaten zweier Elektronen entspricht einem Vertauschen der entsprechenden Zeilen, wobei sich das Vorzeichen der Determinante ändert (Antisymmetrie-Prinzip). Besetzen zwei Elektronen dasselbe Spinorbital, so sind zwei Spalten der Determinante identisch: Die Determinante verschwindet (Ausschlussprinzip).

Die folgende Kurzschreibweise für eine normierte Slater-Determinante schließt den Normierungsfaktor mit ein:

$$\Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) = |\chi_i(\underline{x}_1)\chi_j(\underline{x}_2), \dots, \chi_k(\underline{x}_N)\rangle = |\chi_i\chi_j \dots \chi_k\rangle$$

Slaterdeterminanten, die aus orthonormierten Spinorbitalen konstruiert werden, sind normiert. Determinanten mit verschiedenen orthonormierten Spinorbitalen sind orthogonal.

Slater-Determinanten sind austausch-korreliert: Die Bewegungen zweier Elektronen gleichen Spins werden als voneinander abhängig beschrieben. Elektronen entgegengesetzten Spins bleiben unkorreliert.

Die Zahl der Slater-Determinanten eines N-Elektronen-Systems, die man aus $2k > N$ Spinorbitalen konstruieren kann, ist gegeben durch die Binomialkoeffizienten:

$$\binom{2k}{N} = \frac{(2k)!}{N!(2k - N)!}$$

Ab initio Rechnungen

Roothan-Hartree-Fock self-consistent-field-Berechnungen (SCF)

Konfigurationswechselwirkung (CI).

Bestimmung oder Vernachlässigung von Integralen.

Semiempirische Verfahren: Complete Neglect of Differential Overlap, INDO, usw.

Mit modernen Rechnern lassen sich eine Vielzahl von Molekülen – oder genauer gesagt – eine Vielzahl von molekularen Eigenschaften berechnen.

Zunächst wollen wir hier aber kurz auf das Hückel-Verfahren nochmals zu sprechen kommen, und zwar um ein π -Elektronensystem auf einfachste Weise zu beschreiben.

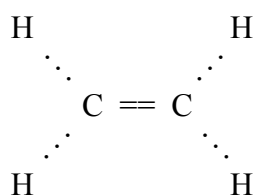
Wir wollen hier zunächst eine heuristische Definition der π -Elektronensysteme geben. Unter π -Elektronensystemen wollen wir mehratomige Moleküle mit lokalisierten σ - und lokalisierten oder delokalisierten π -Bindungen verstehen. Wir wollen dabei die Einschränkung machen, dass die beteiligten Atome die Oktett-Regel erfüllen (keine partielle π -Bindungen, keine Beteiligung von d-Orbitalen). Wenn die Oktett-Regel erfüllt sein soll und die σ -Bindungen lokalisiert sind, können die an den π -Bindungen beteiligten Atome nur 1, 2, oder 3 nicht aber 4 σ -gebundene Nachbarn haben, weil in diesem Fall weder AO noch Elektronen für eine weitere Bindung zur Verfügung stehen würden.

In der Sprache der Hybridisierung kommen für σ -Bindungen folgende Möglichkeiten in Frage:

- a. sp^2 : 3 σ -Bindungen, 1 π -MO steht zur Verfügung
- b. sp : 2 σ -Bindungen, 2 π -MO stehen zur Verfügung:

Die σ -Bindungen können dabei z.T. durch einsame Elektronenpaare vom σ -Typ ersetzt werden. Nun bedeutet sp^2 -Hybridisierung aber eine planare Konfiguration am betrachteten Atom und sp -Hybridisierung eine lineare Anordnung. Es ist sinnvoll, die beiden Fälle getrennt zu behandeln. Wir wollen uns zunächst auf sp^2 -Hybridisierung und ein π -AO beschränken.

Es wird also erwartet, dass π -Elektronensysteme **lokal** planar sind. Es stellt sich allerdings heraus, dass sie sogar **vollständig** planar sind, jedenfalls soweit es die an den π -Bindungen beteiligten und die unmittelbar an diese gebundenen Atome betrifft. Betrachten wir als einfaches Beispiel das Ethen:

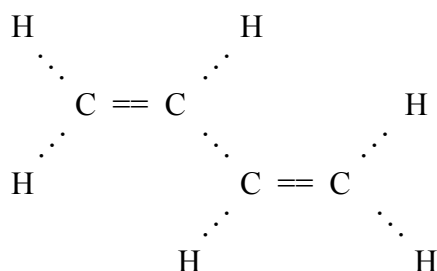


Wenn wir annehmen, dass die vier CH σ -Bindungen und auch die CC σ -Bindung aus sp^2 -Hybrid AO und 1s AO des Wasserstoffs gebildet werden, verbleibt an jedem C-Atom noch ein p_z -AO (wenn die xy- die Molekülebene darstellt), das eine π -Bindung eingehen kann. Die Doppelbindung besteht also, wie wir es schon diskutiert haben, aus einer σ - und einer π -Bindung. Was die Geometrie des Ethens anbetrifft, so erwarten wir wegen der Hybridisierung zunächst nur, dass je eine CH_2 -Gruppe und das andere C-Atom in einer Ebene liegen. Eine Verdrillung der CH_2 -Gruppe erscheint also zunächst durchaus möglich. Gegen eine solche Verdrillung und für eine vollkommen planare Anordnung entscheidet aber die zusätzliche π -Bindung.

Das β -Integral für diese Bindung ist nämlich proportional zur Projektion der „Achse“ des einen π -AO auf diejenige des anderen π -AO, d.h. proportional zur Kosinus des dazwischen liegenden Winkels. Für parallele Achsen und damit koplanare CH_2 -Gruppen hat $|\alpha\beta|$ offenbar den maximalen Wert.

Dass die koplanare Anordnung tatsächlich eine Folge der π -Bindung ist, wird deutlich, wenn wir den ersten angeregten sogenannten N-V-Zustand des Ethens betrachten, in dem das bindende und das antibindende π -MO je einfach besetzt sind, so dass insgesamt keine π -Bindung auftritt und deshalb auch keine ebene Anordnung erzwungen wird. Tatsächlich sind in diesem Zustand die beiden CH_2 -Gruppen gegeneinander verdreht, was offenbar aus Gründen der Elektronenwechselwirkung günstig ist.

Das Ethen planar ist, versteht man so auf grund der π -Bindung. Wie ist es aber bei 1,3-Butadien mit zwei Doppelbindungen?



Wir erwarten sicher eine ebene Anordnung in der unmittelbaren Nachbarschaft jeder der beiden Doppelbindungen. Um die mittlere C – C-Einfachbindung wäre aber zunächst freie Drehbarkeit zu erwarten gewesen (hätten wir nicht schon über Isomerie gesprochen). Dass aber tatsächlich auch das 1,3-Butadien vollständig planar ist, hängt mit der Delokalisierung der π -Elektronen zusammen.

Wir sollten aber, bevor wir weiterschreiten, die Begriffe der σ - und π -Bindungen etwas genauer präzisieren:

Ein Orbital, das symmetrisch zur Molekülebene ist, heißt σ -Orbital, eines das antisymmetrisch ist, heißt π -Orbital. Sei die Molekül-Ebene die xy-Ebene, so gilt also:

$$\begin{aligned} \Psi(x,y,z) &= \Psi(x,y,-z) && \text{für ein } \sigma\text{-Orbital} \\ \Psi(x,y,z) &= -\Psi(x,y,-z) && \text{für ein } \pi\text{-Orbital.} \end{aligned}$$

Es zeigt sich, dass die spezifischen Eigenschaften von π -Elektronensystemen nur von den π -Bindungen und insbesondere von deren Delokalisierung abhängen, so dass man das σ -Gerüst mit seinen recht gut lokalisierten Bindungen weitgehend unberücksichtigt lassen kann. Es sorgt gewissermaßen nur für ein effektives Feld, in dem sich die π -Elektronen bewegen.

Es gibt allerdings auch Verbindungen mit mehreren **unabhängigen** π -Systemen. So sind z.B. im Diphenylmethan $C_6H_5CH_2C_6H_5$ die beiden Phenylsysteme durch ein „gesättigtes“ Atom

getrennt, und diese Phenylreste sind **nicht** koplunar zueinander. Unabhängig in diesem Sinn sind auch die zwei zueinander senkrechten π -Bindungen im Allen, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, das folglich auch nicht-planar ist.

Hückel hat die nach ihm benannte HMO-Näherung ursprünglich zur Beschreibung von π -Elektronensystemen eingeführt. In der Tat hat diese Näherung hier ihren legitimsten Anwendungsbereich. Die HMO-Näherung der π -Elektronensysteme ist vielleicht überhaupt das am besten ausgebaute Teilgebiet der theoretischen Chemie.

Zum π -Bindungssystem tragen nur p_z -AO der beteiligten Atome bei. Das bedeutet, wir haben je Atom nur ein AO zu betrachten, was die Zahl der Indizes stark erniedrigt. Die AO seien χ_v ($v = 1, 2, 3, \dots, n$) und die MO sind $\varphi_i = \sum c_v^i \chi_v$. Die MO sind normiert, d.h. $\sum |c_v^i|^2 = 1$. Das π -Elektronensystem wird durch eine Hückelmatrix \underline{H} der Dimension n (Zahl der AO) mit den Matrixelementen

$$H_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \mathbf{h}_{\text{eff}} | \chi_\nu \rangle$$

charakterisiert. Wie in der HMO-Näherung üblich, sind nur nichtdiagonale Elemente $H_{\mu\nu}$ zwischen **nächsten Nachbarn** als von 0 verschieden angesehen.

Die Situation wird dann besonders einfach, wenn wir unterstellen, dass alle Atome im π -System gleichartig sind, so dass die Diagonalelemente $H_{\mu\mu}$ alle gleich gesetzt werden können:

$$H_{\mu\mu} = \langle \chi_\mu | \mathbf{h}_{\text{eff}} | \chi_\mu \rangle = \alpha \quad [\mu = 1, 2, 3, \dots, n]$$

Es wird eine idealisierte Geometrie angenommen und für die Außerdiagonalelemente gilt:

$$H_{\mu\nu} = \beta \text{ wenn } \mu \text{ und } \nu \text{ nächste Nachbarn sind, sonst } 0.$$

Das einfachste Beispiel für die Anwendung der Hückelmethode ist das Ethen-Molekül, C_2H_4 . Die Hückelmatrix lautet in diesem Fall:

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Zur Vereinfachung der Formalismus empfiehlt es sich, eine neue Matrix einzuführen, die **topologische** Matrix \underline{M} . Sie ist definiert durch die Elemente

$$M_{\mu\nu} = 1 \text{ wenn } \mu \text{ und } \nu \text{ nächste Nachbarn sind, sonst } 0.$$

Somit kann man die Hückelmatrix folgendermaßen zerlegen:

$$\underline{H} = \alpha \underline{1} + \beta \underline{M}$$

Weil \underline{H} und \underline{M} die gleichen Eigenvektoren haben, muss also nur \underline{M} diagonalisiert werden und die Eigenwerte λ_i gefunden werden. Die Eigenwerte der Hückelmatrix sind dann

$$\varepsilon_i = \alpha + \beta \cdot \lambda_i$$

Sehr einfach. Aber man darf die Topologie mit der Geometrie nicht verwechseln. Die π -Elektronensysteme folgender Moleküle haben die gleiche Topologie (und somit gleiche \underline{M}), aber unterschiedliche Geometrie:

Aber zurück zu Ethen:

$$\underline{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad ; \quad \underline{M} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Eigenwerte von \underline{M} erhält man, indem man die Determinante der Matrix $\underline{M} - \lambda \underline{1}$ bildet und diejenigen Werte von λ sucht, für die diese Determinante verschwindet (homogenes Gleichungssystem). Man redet von einer **Säkulargleichung**:

$$\left| \underline{M} - \lambda \underline{1} \right| = \begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 1 = 0 \Rightarrow \lambda^2 = 1; \quad \lambda_1 = 1; \quad \lambda_2 = -1$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta; \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

$$\underline{c}_1 = (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}); \quad \underline{c}_2 = (1/\sqrt{2}, -1/\sqrt{2})$$

Da $\beta < 0$ (wie auch α), ist ε_1 die tiefste Orbitalenergie. Im Grundzustand des Ethens ist φ_1 deshalb doppelt besetzt (und φ_2 leer). Die gesamte π -Elektronenenergie ist dann:

$$\varepsilon_\pi = 2\varepsilon_1 = 2\alpha + 2\beta$$

und die π -Bindungsenergie ist $2\varepsilon - 2\alpha = 2\beta$

1,3-Butadien

$$\underline{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}; \quad \underline{M} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Säkulargleichung lautet:

$$\left| \underline{M} - \lambda \underline{1} \right| = \begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = (1-\lambda^2)^2 - \lambda^2 = 0$$

Die Lösungen sind:

$$\begin{array}{llll} \lambda_1 = 1.62 & \lambda_2 = 0.62 & \lambda_3 = -0.62 & \lambda_4 = -1.62 \\ \varepsilon_1 = \alpha + 1.62\beta & \varepsilon_2 = \alpha + 0.62\beta & \varepsilon_3 = \alpha - 0.62\beta & \varepsilon_4 = \alpha - 1.62\beta \end{array}$$

$$\underline{c}_1 = (0.37, 0.60, 0.60, 0.37)$$

$$\underline{c}_3 = (0.60, -0.37, -0.37, 0.60)$$

$$\underline{c}_2 = (0.60, 0.37, -0.37, -0.60)$$

$$\underline{c}_4 = (0.37, -0.60, 0.60, -0.37)$$

Schematische Darstellung der MO:

MO ₁	überall bindend
MO ₂	bindend/antibindend
MO ₃	antibindend/bindend
MO ₄	überall antibindend

Die Delokalisierungsenergie des 1,3-Butadiens ist

$$2(\lambda_1 + \lambda_2) - 4\beta = 0.472 \cdot \beta$$

Wie schon angedeutet, kann man cis- und trans-1,3-Butadien im Rahmen der HMO-Methode nicht unterscheiden. Das liegt daran, dass die HMO-Methode nur Kräfte kurzer Reichweite (nächster Nachbarn) berücksichtigt.

Im Sinne Coulsons empfehlen sich folgende Definitionen:

$$q_\mu = \sum_i n_i |c_\mu^i|^2 \quad \pi - \text{Ladungsordnung des } \mu\text{'ten Atoms}$$

$$p_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_\mu^i c_\nu^i \quad \pi - \text{Bindungsordnung zwischen Atom } \mu \text{ und } \nu$$

Für Ethen gilt:

$$q_1 = q_2 = 2 \cdot (1/\sqrt{2})^2 = 1$$

$$p_{12} = 2 \cdot (1/\sqrt{2}) \cdot (1/\sqrt{2}) = 1$$

Für 1,3-Butadien gilt:

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 1$$

$$p_{12} = p_{34} = 0.8944; \quad p_{23} = 0.4472.$$

Im ersten angeregten Zustand des Butadiens $[(\varphi_1)^2(\varphi_2)(\varphi_3)]$ gilt:

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 1$$

$$p_{12} = p_{34} = 0.4472; \quad p_{23} = 0.7236.$$

Auch der zweite angeregte Zustand ist unpolar. Die Bindungsordnungen haben sich aber geändert, und man kann sagen, dass jetzt in der Mitte eine Doppelbindung zu finden sei. Damit lässt sich eine unterschiedliche Reaktionsfähigkeit des Moleküls im angeregten Zustand erklären.

Benzol:

$$\underline{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}; \quad \underline{M} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$|\underline{M} - \lambda \underline{1}| = (1 - \lambda^2)(\lambda^2 - 4) = 0; \quad \lambda = \pm 1, \pm 1, \pm 2$$

$$\lambda_1 = 1; \lambda_2 = -1; \lambda_3 = -2; \lambda_4 = -1; \lambda_5 = 1; \lambda_6 = 2.$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta; \varepsilon_2 = \alpha - \beta; \varepsilon_3 = \alpha - 2\beta; \varepsilon_4 = \alpha - \beta; \varepsilon_5 = \alpha + \beta; \varepsilon_6 = \alpha + 2\beta;$$

$$E = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

$$\Delta E = 6\alpha + 8\beta - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta$$

Erscheinungsformen der Materie

Das Volumen ist eine Funktion von Druck, Temperatur und Stoffmenge (mol).

Für Festkörper und Flüssigkeiten ergeben sich dabei mathematisch recht komplizierte Ausdrücke. Das Volumen hängt jedoch nur verhältnismäßig wenig vom Druck und von der Temperatur ab, so dass es im Allgemeinen genügt, das Volumen in Abhängigkeit von der Stoffmenge anzugeben.

Anders ist es bei Gasen: hier hängt das Volumen einer Substanzmenge sehr stark von den äußeren Bedingungen ab – dafür ist die Zustandsgleichung aber sehr einfach.

Diese Zustandsgleichung wollen wir jetzt herleiten.

Boyle und nach ihm **Mariotte** fanden, dass für die meisten Gase in guter Näherung die folgende Beziehung gilt:

$$p \cdot V = \text{const}$$

dabei ist const eine Temperatur- und Substanzabhängige Konstante. Graphisch dargestellt ergibt das **Boyle-Mariotte'sche Gesetz** eine Hyperbel. Das Gesetz von Boyle und Mariotte wird aber von vielen Gasen nur innerhalb eines bestimmten Druck- und Temperaturbereiches einigermaßen genau befolgt. Bei hohen Drücken und/oder tiefen Temperaturen können große Abweichungen auftreten.

Gase, die sich entsprechend dem Boyle-Mariotte-Gesetz verhalten, werden als **ideale Gase** bezeichnet.

Von **Charles** und später von **Gay-Lussac** wurde die Beziehung zwischen dem Volumen eines Gases und der Temperatur (bei konstantem Druck) untersucht. Es zeigte sich, dass bei (idealen) Gasen das Volumen linear mit der Temperatur wächst.

Verlängert man die Gerade nach links, so schneidet sie die Abszisse ($V = 0$!) bei -273.15 °C, wobei dieser Zahlenwert völlig unabhängig von der Art des Gases oder der Größe des Druckes ist. **Thomson (Lord Kelvin)** bezeichnete die Temperatur von -273.15 °C als **absoluten Nullpunkt** (eine tiefere Temperatur würde einem „negativen“ Volumen entsprechen); die **absolute Temperatur** – in K – entspricht dann $(273.15 + t)$ K, wobei t in °C gemessen wird. Nach **Charles** und **Gay-Lussac** gilt also:

$$V = \text{const}' \cdot T$$

Wobei die Konstante const' nur von der Masse des Gases und vom Druck abhängt. Das Gay-Lussac'sche Gesetz kann natürlich bei extrem tiefen Temperaturen nicht experimentell geprüft werden, da sich dann alle Gase verflüssigen und – außer Helium – zum Festkörper erstarren.

Eine weitere, sehr wichtige Erkenntnis stammt von **Avogadro**. Gay-Lussac hatte erkannt, dass die Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen stets einfach und ganzzahlig sind. Beispielsweise ergeben ein Raumteil Wasserstoff und ein Raumteil Chlor zwei Raumteile Chlorwasserstoff:



Oder verbinden sich zwei Raumteile Wasserstoff mit einem Raumteil Sauerstoff zu zwei Raumteilen Wasserdampf:



Die Erklärung für diese Beobachtung lieferte **Avogadro**:

Gleiche Raumteile von Gasen enthalten bei gleichen Bedingungen gleich viele Teilchen:

$$V = V(n) \approx n$$

Oder mit anderen Worten, das Volumen eines Gases ist proportional zu der vorhandenen Stoffmenge (Anzahl mol).

Aus n Wasserstoff- und n Chlorteilchen bilden sich somit $2n$ Chlorwasserstoffteilchen, während aus $2n$ Wasserstoff- und n Sauerstoff- insgesamt $2n$ Wasserteilchen entstehen. Mit der daraus gezogenen Folgerung, dass Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor aus (mindestens) zweiatomigen Molekülen bestehen müssten, geriet Avogadro aber in Widerspruch zu Dalton, der nicht nur die Atome als kleinste Teilchen von Elementen postuliert hatte, sondern auch die Verbindungen der Elemente als möglichst einfach (HO = Wasser, NH = Ammoniak). Wir wissen heute, dass sowohl Dalton als auch Avogadro wenigstens zum Teil recht hatten, weil die Atome zwar die kleinsten Teilchen von Elementen sind, sie sind aber im Allgemeinen unter den hier herrschenden Bedingungen nicht die stabilste Erscheinungsform. Auf Grund dieses Widerspruchs wurde die Hypothese von Avogadro aber während langer Zeit vom chemischen Establishment abgelehnt.

Die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac lassen sich zusammen mit dem Satz von Avogadro zu einer Zustandsgleichung verbinden, die die Beziehungen zwischen Volumen, Temperatur, Druck und Stoffmenge wiedergibt:

$V \approx 1/p$	Boyle-Mariotte
$V \approx T$	Gay-Lussac
$V \approx n$	Avogadro

$$V \approx T n / p$$

oder $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ **das ideale Gasgesetz**

p : Druck, gemessen in Pa = Nm^{-2}

V : Volumen, gemessen in m^3

N : Stoffmenge, gemessen in mol

T : Temperatur, gemessen in K

R, die **universelle oder allgemeine Gaskonstante**, wurde hier als Proportionalitätsfaktor eingeführt.

$$R = 8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol.}$$

Diesen Zahlenwert erhält man dadurch, dass man experimentell bestimmte Größen in die Zustandsgleichung einsetzt. V/n wird als Molvolumen, \bar{V} bezeichnet. Somit kann man das ideale Gasgesetz auch folgendermaßen schreiben:

$$P \cdot \bar{V} = R \cdot T.$$

Zur Erklärung von empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten wie z.B. der Zustandsgleichung idealer Gase müssen **Modellvorstellungen** entwickelt werden. Dabei werden schon bekannte Begriffe und Vorstellungen aus anderen Erfahrungsbereichen übernommen, um neuere (bisher unerklärliche) Erfahrungen zu beschreiben. Ein solches Modell kann somit als Versuch zur bildlichen Interpretation von Erscheinungen aufgefasst werden. Unter Umständen kann zugleich mit den Begriffen und Vorstellungen auch eine schon vorliegende mathematische Behandlungsweise aus den anderen Erfahrungsbereichen mit übernommen werden, so dass man in einem solchen Fall zu einem mathematischen Modell gelangt, womit Größen, die experimentell messbar sind, sich vorhersagen lassen.

Die Leistungsfähigkeit des Modells hängt nun von der Verifizierbarkeit der vorhergesagten Größen ab. Unter Umständen wird man dann dazu gezwungen, das Modell zu verfeinern oder zu ergänzen.

Das kinetische Modell des idealen Gases bietet hier ein schönes Beispiel zur Illustration der **Einführung**, der **Überprüfung** und der **Verbesserung** einer Modellvorstellung.

Die von **Brown** 1827 beobachtete ständig zitternde Bewegung kleinster Partikel – die **Brown-schen Bewegungen** führt zu folgendem Modell des idealen Gases:

Die Gasteilchen befinden sich in ständiger, regelloser, geradliniger Bewegung, wobei sie häufig unter sich oder mit der Behälterwand zusammenstoßen. Die Zusammenstöße sind völlig elastisch, d.h. die gesamte kinetische Energie bleibt erhalten, und es tritt höchstens eine Übertragung von kinetischer Energie von einem auf ein anderes Teilchen, jedoch keine Umwandlung von kinetischer in potentieller Energie (z.B. Durch Deformation eines Teilchens) ein.

Die Anzahl der Teilchen in einem gegebenen Gasvolumen ist sehr groß; ihr Eigenvolumen ist aber verglichen mit dem Gesamtvolumen zu vernachlässigen. Zwischen den Teilchen sind keinerlei Kräfte wirksam. Der Druck auf die Behälterwände wird durch die Stöße der Partikel auf die Wand verursacht, weil diese Stöße elastisch sind, wird keine Energie an die Wand abgegeben; die Teilchen fliegen also nach dem Stoß mit der ursprünglichen Geschwindigkeit wieder fort. Da sich dabei aber der Impuls der Teilchen ändert, erfährt die Wand eine Kraft:

$$F = dp/dt$$

F: Kraft, p: Impuls, t: Zeit.

Die Anzahl der auftreffenden Partikel ist natürlich nicht in jedem Augenblick genau gleich groß. Man kann aber einen Mittelwert der Kraft feststellen.

Für unsere Überlegungen nehmen wir an, dass das Gas in einem würfelförmigen Behälter der Kantenlänge a eingeschlossen ist. Die Geschwindigkeit eines Teilchens kann in die Komponenten v_x , v_y und v_z zerlegt werden. Weil alle drei Richtungen gleichwertig sind, nehmen wir an, dass je $1/3$ der Teilchen sich parallel einer Würfelkante bewegen und werden nur diese eine Richtung betrachten. Für ein Teilchen der mittleren Geschwindigkeit v_x ist die Impuls-

änderung beim Aufprall auf die Wand $2mv_x$ ($p_x^{\text{vor}} = mv_x$, $p_x^{\text{nach}} = -mv_x$). Die mittlere Kraft, die während der Zeit τ wirkt ist somit

$$F = 2 m v_x / \tau$$

Während dieser Zeit legt das Teilchen den Weg $v_x \tau$ zurück. Vernachlässigen wir Stöße mit anderen Teilchen, muss der Weg $2a$ zurückgelegt werden, bis das Teilchen noch einmal auf die gleiche Wand trifft. Die Anzahl der Stöße eines Teilchens auf die gleiche Würfelfläche wird somit:

$$Z = v_x \tau / 2a$$

Jede Würfelfläche wird im Durchschnitt von $N/3$ Teilchen getroffen, wenn N die Gesamtzahl der Teilchen im Behälter ist, und zwar während der Zeit τ von jedem Teilchen z mal. Damit ist die mittlere Kraft, die die Wand erfährt:

$$F = 2mv_x / \tau \cdot N/3 \cdot v_x \tau / 2a = 2N/3 \cdot mv_x^2/2 \cdot 1/a$$

Der Druck p (Kraft pro Fläche) wird dann:

$$p = F / a^2 = 2N/3 \cdot mv_x^2/2 \cdot 1/a^3 = 2N/3 \cdot mv_x^2/2 \cdot 1/V$$

und somit für alle drei Raumrichtungen:

$$p = 2N/3 \cdot mv^2/2 \cdot 1/V \qquad v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$p \cdot V = 2N/3 \cdot m v^2/2$$

Da $mv^2/2$ die mittlere kinetische Energie eines Teilchens ist und pV gemäß der Zustandsgleichung gleich nRT ist, wird

$$P \cdot V = (2/3) \cdot N \cdot E_{\text{kin}} \quad \text{oder} \quad E_{\text{kin}} = (3/2) \cdot (n/N) \cdot R \cdot T$$

Für ein mol ($N = N_A$) ist somit

$$E_{\text{kin}} = (3/2) \cdot RT$$

Die Translationsenergie eines einzelnen Teilchens ist dann

$$E_{\text{kin}} = (3/2) \cdot (R/N_A) \cdot T = (3/2) \cdot k \cdot T$$

Wobei $k = R/N_A$ als **Boltzmann-Konstante** bezeichnet wird.

Wir sind bei dieser Berechnung von der Bewegung eines Teilchen entlang 3 äquivalenter Raumrichtungen ausgegangen. Die **mittlere Energie eines Teilchens pro Freiheitsgrad** ist somit:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} k \cdot T$$

Selbstverständlich besitzen bei einer bestimmten Temperatur niemals alle Teilchen eines Gases dieselbe Geschwindigkeit und damit die selbe kinetische Energie. Es ist aber voll-

kommen unmöglich, die genaue Geschwindigkeit jedes einzelnen Teilchens zu kennen, denn nur allein zur Niederschrift der 6×10^{23} Beträge, welche zur exakten Beschreibung der Teilchengeschwindigkeiten in 1 mol Gas während eines bestimmten Augenblicks notwendig wären, würde man einen Stapel Papier benötigen, der beträchtlich höher wäre, als die Entfernung der Erde zum Mond.

Mittels der Methode der Statistik ist es jedoch möglich, denjenigen Bruchteil der Teilchen $\Delta N/N$ zu berechnen, dessen Geschwindigkeit zwischen v und $v + \Delta v$ liegt.

Diese **Geschwindigkeitsverteilung**, die wegen $E_{\text{kin}} = mv^2/2$ auch der **Energieverteilung** entspricht, wurde erstmals von **Maxwell und Boltzmann** (um 1860) berechnet.

Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$dN/N = A \cdot v^2 \cdot e^{-E/kT}$$

Man erkennt daraus, dass die Anzahl an Teilchen mit sehr hoher (Exponentialfunktion) oder sehr geringer Geschwindigkeit (v^2) relativ gering ist, die Mehrzahl der Teilchen bewegen sich mit mittlerer Geschwindigkeit.

Bei höheren Temperaturen wird die Verteilungsfunktion breiter, die Teilchengeschwindigkeiten werden größer und streuen über einen größeren Bereich.

Der Bruchteil der Teilchen (dN/N) mit der Energie $E+dE$ ist proportional zum Boltzmann-Faktor, $e^{-E/kT}$, es existieren somit stets weniger Teilchen mit sehr hoher Energie als solche mit niedriger Energie. Die Verteilung entsteht jedoch durch eine Gewichtung des Boltzmann-Faktors mit dem Quadrat der Geschwindigkeit ($\approx E$).

Trägt man jetzt $p \cdot V$ oder pV/RT in Abhängigkeit des Druckes (bei festgehaltener Temperatur) für reale Gase auf, muss man feststellen, dass pV nicht konstant ist. **Reale Gase** sind keine **idealen Gase**.

Für CO_2 sieht man z.B. dass eine Erhöhung des Druckes zu einer solchen Verringerung des Volumens führt, dass pV zuerst bei steigendem Druck abnimmt. Die Veränderung des **Kompressibilitätsfaktors** in Abhängigkeit vom Druck widerspiegelt die Wirkung der Anziehungskräfte zwischen den Partikeln sowie deren **Eigen volumen**. So hat beispielsweise eine sehr starke Erhöhung des Druckes nur noch eine kleine Volumenabnahme zur Folge (eine viel kleinere, als es bei idealem Verhalten der Fall wäre), weil die Partikel bereits auf einem sehr engen Raum zusammengedrängt sind und sich ihr Eigen volumen für eine weitere Kompression hindernd auswirkt. Andererseits bewegen sich bei sehr tiefen Temperaturen die Gasteilchen relativ langsam, so dass sich ein bestimmtes Teilchen längere Zeit in der Nähe eines anderen Teilchens aufhält und die Anziehungskräfte zwischen ihnen wirksam werden.

In einer verbesserten Zustandsgleichung, die sich auch auf das Verhalten realer Gase anwenden lässt, müssen also sowohl das Eigen volumen der Teilchen wie ihre gegenseitigen Anziehungskräfte berücksichtigt werden.

Das **ideale Volumen**, V wird durch die Berücksichtigung des Eigen volumens der Teilchen auf $(V - nb)$ reduziert. b wird als **Covolumen** bezeichnet und $(V - nb)$ stellt das für die Bewegungen zur Verfügung stehende Volumen dar.

Den Anziehungskräften wird durch Berücksichtigung eines gewissen **Binnendruckes** proportional zu $(n/V)^2$ Rechnung getragen.

Zusammengefasst gilt somit

$$(p + a(n/V)^2) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T$$

$$\text{oder} \quad V^3 - n \cdot b \cdot V^2 + a \cdot n^2 \cdot V / p - n \cdot R \cdot T \cdot V^2 / p = a \cdot n^3 \cdot b / p$$

$$\text{Für } n = 1: \quad V^3 - (b + R \cdot T / p) \cdot V^2 + a \cdot V / p - a \cdot b / p = 0$$

Dies ist die **van der Waals Zustandsgleichung realer Gase**.

Bei fast realem Verhalten gehen a und b gegen Null und diese Zustandsgleichung gegen die ideale Gasgleichung.

Ein Vergleich zwischen van der Waals Gleichung und dem Verhalten realer Gase ist der Abbildung zu entnehmen.

Die Abbildung gibt das Druck-Volumen-Diagramm für CO_2 wieder, wobei die verschiedenen Kurven verschiedenen (aber jeweils konstanten) Temperaturen entsprechen (man spricht von **Isothermen**).

Komprimiert man z.B. das Gas bei $21.4\text{ }^\circ\text{C}$, so tritt beim Punkt x Verflüssigung ein. Dabei nimmt das Volumen bei konstantem Druck weiter ab, bis der Punkt y erreicht wird, und das Gas vollständig kondensiert ist. Vor x lag CO_2 nur als Gas vor, nach y nur als Flüssigkeit. Zwischen x und y sind beide Phasen vorhanden.

Für die $30.98\text{ }^\circ\text{C}$ Isotherme schrumpft die horizontale Strecke zu einem Punkt, **der kritische Punkt**, zusammen. Die diesem Punkt entsprechenden Größen werden als **kritische Temperatur, kritischer Druck** und **kritisches Volumen** bezeichnet. Komprimiert man das Gas bei höheren Temperaturen als die kritische Temperatur, ist keine Verflüssigung mehr möglich.

An Hand von dieser Kurve können wir sehen, was die ideale und die van der Waals Gleichungen unterscheidet. Die Komprimierung eines idealen Gases führt nie zu Verflüssigung. Gas bleibt Gas. Die van der Waals Gleichung stellt jedoch eine kubische Gleichung dar mit 3 Wurzeln, die entweder alle reell sind, oder eine Wurzel ist reell, 2 sind imaginär.

Für den kritischen Punkt gilt:

$$\frac{\partial P(V, T)}{\partial V} = 0 \quad \text{horizontale Tangente}$$

$$P(V, T) = p_k$$

$$\frac{\partial^2 P(V, T)}{\partial V^2} = 0 \quad \text{Wendepunkt}$$

Aus diesen drei Gleichungen lassen sich V_k , p_k und T_k berechnen:

$$V_k = 3b; \quad T_k = (8/27)a/bR; \quad p_k = (1/27)a/b^2$$

$$\text{und somit: } a = 3p_k V_k^2; \quad b = V_k/3.$$

Mit anderen Worten: a und b lassen sich aus den experimentell bestimmten kritischen Daten berechnen, und die Verdichtungskurve lässt sich aus der van der Waals Gleichung berechnen, wenn man die zwischen x und y entstehende S-Kurve durch eine Gerade ersetzt.

Joule-Thomson-Effekt

Für ein ideales Gas ist die Innere Energie vom Volumen unabhängig. Beim Ausströmen eines idealen Gases in ein Vakuum ändert sich deshalb seine innere Energie nicht, und es tritt keine Temperaturänderung ein. Die Temperatur eines Gases ist ja ein Maß für die mittlere Geschwindigkeit und somit für die innere Energie der Gasteilchen.

Führt man aber einen solchen Versuch mit einem **realen** Gas aus, so lässt sich mit empfindlichen Instrumenten eine Temperaturabnahme beobachten. Der Grund für diesen Effekt besteht darin, dass die Teilchenabstände durch das Ausströmen in ein evakuiertes Gefäß vergrößert werden, wofür Energie aufgewendet werden muss (wegen der gegenseitigen Anziehung der Teilchen). Diese Energie wird der kinetischen Energie der Gasteilchen entzogen, so dass im Endeffekt eine Abkühlung stattfindet.

Der Joule-Thomson-Effekt ist von großer Bedeutung für die technische Verflüssigung von Gasen. Hier lässt man das Gas zwar nicht in ein Vakuum, sondern in ein Gefäß mit konstantem kleinerem Druck ausströmen, wodurch die Temperatur sinkt. Geschieht dies kontinuierlich, so wird sich das Gas schließlich verflüssigen.

Die Temperaturänderung eines van der Waals Gases ist

$$\Delta T = (1/c_p) \cdot (2a/RT - b), \quad T_{\text{inv}} = 2a / Rb$$

c_p ist die Wärmekapazität des Stoffes.

Weil a für Helium (He) und Wasserstoff (H_2) so klein ist, lassen sich diese Gase ausgehend von Zimmertemperatur aber nicht abkühlen (siehe T_{inv}), sie müssen durch Kühlung z.B. mit flüssigem N_2 erst unter die Inversionstemperatur gebracht werden, dann kann die weitere Abkühlung über den Joule-Thomson-Effekt laufen.

Für Kühlzwecke werden am häufigsten die folgenden verflüssigten Gase verwendet:

$$N_2 (77.3 \text{ K bei } 1 \text{ atm}); \quad H_2 (20.3 \text{ K bei } 1 \text{ atm}); \quad He (4.2 \text{ K bei } 1 \text{ atm}).$$

Durch Abpumpen des Gases können noch tiefere Temperaturen erreicht werden, bei He z.B. ca. 1 K.

Der feste Zustand

In einem **Idealkristall** ist die geometrische Ordnung der Partikel (Atome, Ionen oder Moleküle) durch und durch regelmäßig. Diese Gesetzmäßige Ordnung ist das typische Merkmal einer kristallinen Substanz. In einem **amorphem**, d.h. Nicht kristallinen Stoff sind die Teilchen genau so stark aneinander gebunden wie im Kristall, aber die Ordnung innerhalb der Substanz ist nicht regelmäßig.

Eine Folge des Gitteraufbaus ist die Erscheinung der **Anisotropie**. Man versteht darunter die Tatsache, dass gewisse physikalischen Eigenschaften wie z.B. Wärmeleitfähigkeit, Härte, Lichtbrechung, Lichtabsorption usw. **richtungsabhängig** sind, d.h. je nach der untersuchten Richtung im Kristall verschiedene Größe haben. Im Gegensatz zu den kristallinen Festkörpern sind amorphe Stoffe **isotrop**, d.h. die Größe einer bestimmten Eigenschaft hängt hier nicht von der Richtung ab. Stoffe, die wie die Metalle aus zahlreichen, regellos angeordneten, kleinen **Kristalliten** bestehen, sind **statistisch isotrop**, weil sich die Anisotropie der einzelnen Kristallite ausmittelt.

Die Erklärung der Anisotropie liegt darin, dass die Teilchenabstände in einem Kristallgitter in verschiedenen Richtungen verschieden sind und sich dabei sprunghaft – je nach der Richtung – ändern. Es ist einleuchtend, dass das physikalische Verhalten in einer Richtung, in welcher die Teilchen in ganz kurzen Abständen auf einander folgen, ein anderes sein wird als in einer verhältnismäßig locker mit Teilchen besetzten Richtung.

Ihren makroskopischen Ausdruck findet die Kristallanisotropie in der Ausbildung von **Kristallflächen** und in der für viele Kristalle charakteristischen **Spaltbarkeit**. Diese Spaltbarkeit widerspiegelt auch in einem gewissen Maß die innere Struktur eines Kristalls. Die dichtest besetzten Netzebenen besitzen einen größeren Abstand von einander als jede andere Netzebenenschar und zugleich den größtmöglichen inneren Zusammenhalt, so dass beim Spalten

besonders leicht eine Trennung parallel zu diesen Netzebenen erfolgt. Tatsächlich entspricht in vielen Fällen die Spaltbarkeit eines Kristalls seinen natürlichen Wachstumsflächen. Ein Punkt eines Raumgitters kann je nach Art des Kristalls ganz verschiedene Dinge darstellen. Im Falle eines Metalls oder eines festen Edelgases (bei tiefen Temperaturen) beispielsweise, deren Kristalle aus einfachen, in bestimmter Art und Weise angeordneten Kugeln (Atome) bestehen, wird ein Gitterpunkt eben die Lage eines solchen Atoms wiedergeben; im Falle von Substanzen, die aus Molekülen bestehen, wird jedoch ein Gitterpunkt dem Molekülschwerpunkt entsprechen. Im Falle eines Salzes kann es zweckmäßig sein, die Kristallstruktur als zwei ineinander gestellte Gitter zu beschreiben, von denen das eine die Lage der Kationen, das andere die Lage der Anionen wiedergibt; man kann jedoch auch ein Raumgitter wählen, dessen Gitterpunkte in der Mitte zwischen Kationen und Anionen liegen und somit ein **Ionenpaar** repräsentiert.

Entsprechend seiner Definition muss sich jedes Raumgitter auf verschiedene Weise in **kongruente** Zellen zerlegen lassen, die von drei Paaren paralleler Flächen begrenzt sind und die durch fortgesetzte Parallelverschiebung in drei Richtungen das gesamte Raumgitter ergeben. Durch die genaue Beschreibung einer solchen **Elementarzelle** wird also gleichzeitig das ganze Gitter beschrieben. Größe und Form der Elementarzelle werden durch die drei Kantenlängen a , b , und c sowie durch die Winkel α , β , und γ bestimmt.

Elementarzellen, die nur einen einzigen Gitterpunkt (Wie Abbildung 5.12 mit $8 \times 1/8$) enthalten, heißen **einfach-primitiv**; es gibt von ihnen insgesamt 7 verschiedene Typen, die den bekannten, durch ihre makroskopischen Symmetrieeigenschaften zu unterscheidenden 7 **Kristallsystemen** entsprechen. Es gibt aber auch Elementarzellen mit **flächenzentrierten** und **innenzentrierten** Gitterpunkten. Werden sie mitgerechnet, kommt man auf insgesamt 14 Kombinationsmöglichkeiten, die 14 **Bravais-Gitter**.

Wir wollen jetzt nicht auf die Symmetrieeigenschaften dieser Systeme eingehen, aber es muss hier kurz erwähnt werden, dass jedes Kristallgitter sich aus einem dieser 14 Bravaisgitter aufbauen lässt. Weil aber ein Gitterpunkt mit Molekülen unterschiedlicher Symmetrie besetzt sein kann (wobei diese Symmetrie nicht unabhängig vom Typ des Bravaisgitters sein kann) existieren insgesamt 230 Raumgruppen und makroskopisch können 32 verschiedene Kristallklassen unterschieden werden.

In einem **Idealkristall** ist die geometrische Ordnung der Partikel im gesamten Kristall vollkommen regelmäßig. Selbstverständlich treten solche ideal aufgebauten Kristalle in Wirklichkeit nie auf; jeder **Realkristall** ist mit gewissen **Baufehlern** behaftet. Manche Kristalleigenschaften hängen in hohem Maß von den Baufehlern ab, wie Festigkeitseigenschaften, elektrische Leitfähigkeit und ab und zu Farbe, während andere, wie z.B. die Lichtbrechung oder das Elastizitätsmodul, weitgehend davon unabhängig sind.

Neben bereits makroskopisch erkennbaren Baufehlern wie **Sprünge**, **Risse** oder **Einlagerungen**, wie sie bei vielen in der Natur auftretenden kristallinen Substanzen beobachtet werden, sind insbesondere **ultra- und amikroskopische Baufehler** von Bedeutung. Die ersteren können z.B. mit dem Elektronenmikroskop oder durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden; sie bestehen in der Regel darin, dass der betreffende Kristall aus kleinen ideal aufgebauten Blöcken besteht, die um geringe Winkelbeträge gegeneinander verschoben sind (**Mosaikkristall**).

Die amikroskopischen atomaren Baufehler werden gewöhnlich unter der Bezeichnung **Fehlorderungen** zusammengefasst. Im Prinzip lassen sich zwei verschiedene Typen von **struktureller Fehlordnung** unterscheiden: Bei **Frenkel-Fehlorderungen** befinden sich einzelne Atome (Ionen) auf Zwischengitterplätzen, und im Kristall ist eine entsprechende Anzahl von Leerstellen vorhanden, während bei **Schottky-Fehlorderungen** gleichzeitig Kationen- und Anionenleerstellen auftreten.

Einen bei Ionenkristallen ebenfalls recht häufig auftretenden Baufehler bilden die sogenannten **F-Zentren**, Anionenleerstellen, die durch einzelnen Elektronen besetzt sind. Dadurch,

dass diese „freien“ Elektronen ähnlich wie in den Metallen relativ leicht angeregt werden können, absorbieren solche Kristalle bestimmte Wellenlängen des sichtbaren Lichtes und erscheinen damit farbig.

Diese Fehlordnungen haben alle gemeinsam, dass der Kristall nach Außen hin elektrisch neutral bleibt.

Für die typische metallische **Verformbarkeit** ist das Auftreten einer bestimmten Art von Fehlordnung, die **Stufen-** oder **Schraubenversetzung** wesentlich. Ihre Bildung und die anschließende Verschiebung bei der plastischen Verformung ist in einer Abbildung dargestellt. Solche Versetzungen liegen an Stellen, an denen zwei Atome der ungestörten Struktur drei Atomen der benachbarten Atomreihe zugeordnet sind. Die ebene Anordnung der Atome in der Abbildung ist im Kristall natürlich nach Vorn und Hinten räumlich fortgesetzt. Bei der Stufenversetzung findet die Verschiebung senkrecht zur Versetzungslinie, bei der Schraubenversetzung in Richtung der Versetzungslinie statt.

Bei der plastischen Verformung bewegen sich die Versetzungen auf den Gleitebenen. Da sich dann nur eine Reihe von Atomen bewegen muss und da zudem die Versetzung selbst eine Störung der regelmäßigen Struktur darstellt, erfolgt die Verformung viel leichter als bei einem vollkommen regelmäßig geordneten, idealen Metallkristall, wo ganze Netzebenen gegeneinander verschoben werden müssten.

Bei den **Halbleitern** sind die ausgeprägten **chemischen Fehlordnungen** von großem Interesse. Die Halbleitereigenschaften werden in diesem Fall von Fehlordnungen und die damit verbundene Änderung der Leitfähigkeit maßgeblich verursacht. Ein interessanter Fall von Fehlordnung (außer bei den Silizium- und Germanium-Kristallen, die mit Bor oder Phosphor „gedopt“ werden) liegt im festen Silberiodid, AgI vor. Oberhalb von 140 °C werden die relativ kleinen Ag^+ -Ionen im Kristall beweglich, während die Anordnung der Anionen erhalten bleibt; der feste Kristall ist somit oberhalb 140 °C ein (Kat-)Ionenleiter.

Von praktischer Bedeutung ist die Tatsache, dass manche Kristalle mit Störstellen eine intensive **Fluoreszenz** zeigen. So besteht die eigentliche Leuchtmasse z.B. von Leuchtziffern meist aus Zinksulfid, das mit Spuren von Kupfersulfid verunreinigt ist (Störstellen) und dem kleine Mengen eines radioaktiven Elements zugesetzt worden sind.

Bei vielen Substanzen, besonders Metallen und Molekülkristallen, sind die Teilchen möglichst dicht geordnet. Solche **dichteste Kugelpackungen** entstehen durch Übereinanderlegen von Ebenen, die möglichst dicht mit Kugeln besetzt sind (jede Kugel ist von 6 Nachbarn umgeben), und zwar so, dass die Kugeln einer höheren Schicht jeweils in die Einsenkungen zwischen den Kugeln der unteren Schicht zu liegen kommen. Bei der **kubisch dichtesten Kugelpackung** kommt jeweils die vierte Kugelschicht in identische Positionen eines Würfels. In der **hexagonal dichtesten Kugelpackung** liegt bereits die dritte Kugelschicht in der gleichen Lage wie die erste.

Nach der Art der vorhandenen Partikel und der zwischen ihnen wirkenden Kräfte kann man folgende Typen von Kristallen unterscheiden:

Ionenkristalle: Ionen als Gitterbausteine (Coulomb) NaCl, CaF_2 , TiO_2

Molekülkristalle: Moleküle als Gitterbausteine (van der Waals) CO_2

Atomkristalle: Atome als Gitterbausteine (Kovalenz) Diamant

Metallkristalle: Ionen als Gitterbausteine (metallische Bindung, delokalisierte Elektronen) Na

Edelgaskristalle: Atome als Gitterbausteine (van der Waals) Ar

Diese Einteilung lässt sich jedoch nicht streng durchziehen.

Wenn nicht in erster Linie die Art der vorhandenen Gitterbausteine, sondern der **räumliche Bau** der verschiedenen Kristalle von Bedeutung ist, so kommt man zu folgenden Strukturtypen:

Koordinationsstrukturen: drei-dimensional-unbegrenzte Gitterverbände in welchen keine kleineren, in sich abgegrenzten Atomverbände erkennbar sind. NaCl- und Perowskitstruktur, metallische Struktur, Diamantstruktur.

Schichtenstrukturen: Gitterbausteine zu Schichten geordnet (in zwei Dimensionen besonders enger Bauzusammenhang). CdI_2 , Graphit.

Kettenstrukturen: Gitterbausteine zu Ketten geordnet (in einer Dimension besonders enger Bauzusammenhang). CuCl_2 .

Molekülstrukturen: Moleküle (in sich abgeordnete Atomverbände aus einer bestimmten Anzahl Atome) als Gitterbausteine. CO_2 .

In den **Koordinationsstrukturen** sind die Gitterbausteine dreidimensional durch eigentliche **chemische Bindungen** (metallische Bindung, Ionen- und Kovalenzbindung) miteinander verbunden. Bei **Schichten-** oder **Kettenstrukturen** wirken chemischen Bindungen nur in **zwei** bzw. **einer Richtung** des Raumes; zwischen den Bauelementen wirken häufig van der Waals Kräfte. Substanzen mit Schichten- oder Kettenstrukturen zeigen dementsprechend oft eine ausgeprägt **blättrige** oder **fasrige** Spaltbarkeit.

Im Gegensatz zu den Kristallen sind amorphe Substanzen völlig isotrop, eine Folge der mangelnden Ordnung der Teilchen. Die Vorstellung, dass in amorphen Festkörpern die Partikel völlig regellos angeordnet sind, ist jedoch nicht richtig; meist herrscht im **Nahbereich** noch eine gesetzmäßige Ordnung, wogegen die für einen Kristall charakteristische **Fernordnung** der Struktur fehlt. Nur innerhalb kleiner Bereiche lässt sich also eine geometrische Ordnung noch erkennen.

Typische Beispiele solcher amorpher Festkörper bilden die **Gläser**. In ihnen ist – ebenso wie den kristallinen Silikaten – jedes Silizium-Atom kovalent mit 4 Sauerstoffatomen koordiniert; die tetraedrische SiO_4 -gruppen zeigen jedoch keine gesetzmäßige Ordnung mehr, und es tritt bei Erwärmen kein eigentliches Schmelzen, sondern ein allmähliches **Erweichen** ein. Wegen der einer Flüssigkeit vergleichbaren Struktur der Gläser, werden sie oft als „unterkühlte Flüssigkeiten“ oder Flüssigkeiten von hoher Zähigkeit betrachtet.

Die **Anziehungskräfte** zwischen den Atomen im Metall wirken ebenso räumlich allseitig wie die Anziehungskräfte zwischen den Ionen in einem Salz. In einem Ionenkristall müssen aber die Ionen so angeordnet sein, dass in möglichst kleinen Bereichen Elektronegativität herrscht. Die Ladungen der Kationen und Anionen bestimmen zudem ihr stöchiometrisches Verhältnis, d.h. die „Substanzformel“ des Salzes.

In Metallkristallen ist aber **nur einerlei Art Teilchen** vorhanden; die Zahl der mit einem bestimmten Atom koordinierten Atome wird weder durch bestimmte Bindungsrichtungen (wie im Atomkristall) noch durch die **Elektroneutralitätsbedingung** zahlenmäßig beschränkt. Ein bestimmtes Metallion kann sich daher mit so vielen anderen Atomen umgeben, wie aus rein **geometrischen** Gründen überhaupt möglich ist; in den meisten Metallkristallen treten deshalb hohe **Koordinationszahlen** (8 oder 12) auf. Die weitaus meisten echten Metalle kristallisieren in einer der beiden höchstsymmetrischen dichtesten Kugelpackungen: **Goldstruktur** (Kubisch dichteste), bzw. **Magnesiumstruktur** (hexagonal dichteste Kugelpackung); Koordinationszahl je 12 – oder in einer kubisch innenzentrierten Struktur: **Wolframstruktur**. Hier ist die Koordinationszahl 8. Diese Struktur ist extra locker gebaut und tritt vor allem bei Metallen mit größeren Atomradien auf (z.B. Alkalimetalle).

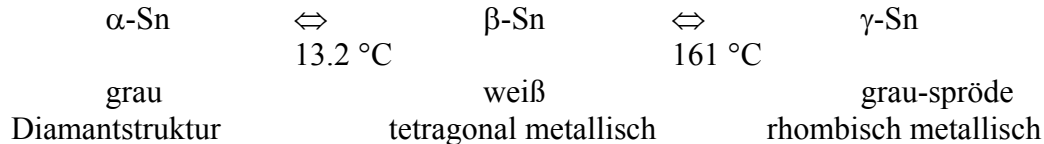
Kubisch innenzentriertes Gitter, Kubisch Flächenzentriertes Gitter, Hexagonal dichteste Kugelpackung:

Li	Be									
Na	Mg	Al								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Fe *	Co *	Ni	Cu	Zn
Rb	Sr **	Y	Zr *	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Cs	Ba	La *	Hf *	Ta	W	Os	Ir	Pt	Au	

* alternative Packungsformen

Bei polykristallinen Metallen mit kubisch dichtester Kugelpackung ist bei der Verformung die Wahrscheinlichkeit größer, dass Gleitebenen in eine günstige Lage zur Angriffskraft zu liegen kommen als bei Metallen mit hexagonal dichtester Kugelpackung. Metalle, die in der **Goldstruktur** kristallisieren, sind aus diesem Grund **leichter verformbar**, während Metalle mit der **Magnesium-** und auch mit der **Wolframstruktur** eher spröde sind. Die relativ weichen, gut zu bearbeitenden Metalle Kupfer, Silber, Gold, Platin, Nickel, Aluminium, Blei und γ -Eisen kristallisieren alle in der kubisch dichtesten Kugelpackung. Eisen kristallisiert unterhalb von 906 °C in der Wolfram- oberhalb dieser Temperatur in der Goldstruktur; es kann deshalb durch Wärmebehandlung die Eigenschaften der Goldstruktur annehmen und weich und gut schmiedbar werden, oder die größere Härte des Wolframtitters zeigen. Die besonders hohe Härte von Stahl ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass das Gleiten innerhalb der Eisenkristalle durch zwischen die Eisenatome eingelagerte Kohlenstoff-kristalliten erschwert wird.

Zinn tritt in drei verschiedenen Modifikationen auf:



Bei 13.2 °C wandelt sich somit Zinn von der weißen in die graue Form um. Dabei zerfällt der ursprüngliche Metallverband in feine Kristalle. Dies kann sich bei Orgelpfeifen oder Zinn-Geschirr sehr unangenehm bemerkbar machen.

Bei dem Wechsel zu Flüssigkeiten, betrachten wir zuerst **Flüssige Kristalle**, gewisse organische Substanzen, die beim Schmelzen trübe Flüssigkeiten ergeben, die anisotrope Eigenschaften besitzen, wie sie für Kristalle typisch sind (Viskosität, Elastizität, Leitfähigkeit).

Insbesondere zeigen diese Flüssigkeiten das sonst nur an Kristallen beobachtete Phänomen der Doppelbrechung: Die Brechung für unterschiedliche Einstrahlungsrichtungen ist verschieden. Werden solche Flüssigkeiten über den Schmelzpunkt hinaus erwärmt, so erfolgt bei einer bestimmten Temperatur (dem **Klärpunkt**) die Umwandlung in eine „normale“ klare, isotrope Flüssigkeit.

Solche anisotrope flüssige Phasen bezeichnet man als **mesophasen** oder **flüssige Kristalle**. Ihr Verhalten beruht darauf, dass in der Mesophase als Folge der Molekülsymmetrie und der zwischenmolekularen Kräfte eine gewisse Ordnung erhalten bleibt. Man unterscheidet dabei zwischen **smektischen** und **nematischen** Mesophasen. Im ersten Fall besteht in der Mesophase noch eine zweidimensionale Ordnung, während in der nematischen Mesophase eine eindimensionale Ordnung vorhanden ist.

Mesophasen treten fast ausschließlich bei Substanzen mit relativ langen und dünnen Molekülen von nicht allzu hoher Molekülmasse auf. Ihre Anwendung finden Mesophasen z.B. als **Temperaturindikatoren**. **Cholesterinische** Flüssigkristalle durchlaufen nämlich mit steigen-

der Temperatur die ganze Farbskala von Rot bis Violett in einem Bereich von wenigen Grad Celcius. Solche Mesophasen können somit für einfache Thermometer verwendet werden. Von besonderem Interesse ist die Anisotropie der **Dielektrizitätskonstanten**. Wird eine 10-100 μm dicke (noch klare) Schicht einer nematischen Mesophase zwischen zwei elektrisch leitende Platten gebracht, so ändert sich beim Auflegen einer Spannung (2-20 V) das Lichtstreuvermögen, wobei gegenüber der Unterlage ein Kontrast erzeugt wird. Wenn dabei die Deckelektrode dem Bild entspricht, erhält man ein helles Bild auf dunklem Untergrund; lässt man das Schriftbild ausgespart, so entsteht umgekehrt ein dunkles Bild auf hellem Untergrund. Verwendung für digitale Anzeigen von Uhren, Taschenrechnern, Laptop-Monitore und demnächst wohl auch (sehr flache) TV-Bildschirme. Der Vorteil solcher Anzeigegeräte besteht darin, dass sie keine eigene Lichtquelle benötigen und mit einem sehr kleinen Energiebedarf arbeiten.

Der flüssige Zustand

Flüssigkeiten nehmen ein festes Volumen ein – haben jedoch keine feste Form. Somit ist schon beschrieben, warum Flüssigkeiten schwieriger zu beschreiben sind als Gase und Festkörper. Bei Gasen gibt es keine Struktur – aber über die Statistik kann man zu einer Beschreibung (Zustandsgleichung) gelangen. Festkörper – Kristalle – zeigen einen regelmäßigen Aufbau, woraus die Eigenschaften zum Teil abgeleitet werden können. Flüssigkeiten dagegen scheinen eine feste Struktur anzustreben – es gelingt jedoch nicht, weil die van der Waals Kräfte, die die Moleküle in der flüssigen Phase zusammenhalten, so schwach sind – in einer Größenordnung von 4 kJ/mol – etwa ein Faktor 100 schwächer als die chemischen Bindungen.

Bei den **Elementen** gibt es nur drei, die bei Raumtemperatur flüssig sind: Quecksilber, Brom und (Gallium). Unter den **chemischen Verbindungen** gibt es aber viele, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Eine davon ist Wasser. Vergleicht man Wasser, H_2O mit Schwefelwasserstoff, H_2S ein schweres Molekül, muss es wundern, dass Wasser bei Zimmertemperatur flüssig ist, während das schwere H_2S gasförmig ist. Dies hängt mit den **Wasserstoffbrückenbindungen** im Wasser zusammen. Über diese Bindungen, die eine Bindungsenergie von etwa 20 kJ/mol haben, bilden sich ganze Netze von Wassermolekülen im flüssigen Wasser – und diese relativ starken Bindungen müssen erst aufgebrochen werden, wenn man das Wasser verdampfen möchte. Dazu braucht man Energie, sprich Wärme.

Beim Wasser wissen wir alle aus Erfahrung, dass es bei verschiedenen Temperaturen in einem anderen Aggregatzustand vorliegt. Dies gilt selbstverständlich nicht nur für Wasser. Wir wollen uns deshalb allgemein über Aggregatzustände und Phasenumwandlungen unterhalten. Wenn man eine feste, kristalline Substanz langsam erwärmt, so führt man Energie zu, die sich als kinetische Energie der Teilchen äußert. Diese rotieren und schwingen immer rascher um ihre Gleichgewichtslage, bis schließlich bei weiterem Erwärmen die geometrische Ordnung zusammenbricht: der Stoff schmilzt. Dabei bleiben jedoch meistens größere oder kleinere geordnete Bereiche bestehen; zwischen den Flüssigkeitsteilchen sind jetzt Hohlräume vorhanden, deren Form und Größe sich als Folge der thermischen Bewegung der Teilchen ständig ändert, und die ständig neu entstehen oder verschwinden können. Da deshalb der durchschnittliche Abstand zwischen den Teilchen in der Flüssigkeit größer ist als im Kristall des Festkörpers, ist auch ihre potentielle Energie weniger ausgeprägt. Die Anziehungskräfte zwischen den Flüssigkeitsteilchen sind aber noch so stark, dass der Zusammenhalt zwischen ihnen bestehen bleibt. Erst beim Erreichen des Siedepunktes, d.h. beim Verdampfen, führt das Erwärmen dazu, dass sich die Teilchen voneinander völlig lösen, so dass sie sich im Gaszustand völlig frei und unabhängig von einander bewegen können. Die Abstände zwischen ihnen sind dann im Vergleich zur eigenen Größe sehr groß, und die potentielle Energie kaum noch vorhanden.

Es ist, wie schon erwähnt, eine bekannte Erscheinung, dass zum Verdampfen einer Flüssigkeit Wärme benötigt wird, die in der Regel der Umgebung entzogen wird, weil Arbeit aufgewendet werden muss, um die Anziehungskräfte zwischen den Flüssigkeitsteilchen zu überwinden. Die Menge der für eine bestimmte Flüssigkeitsmenge (z.B. für 1 mol) aufzuwendenden **Verdampfungswärme** bildet ein Maß für die Stärke dieser Kräfte; sie entspricht der Abnahme der potentiellen Energie beim Übergang Flüssig → Gasförmig.

Aber auch zur Überführung eines Festkörpers in den flüssigen Zustand muss Energie aufgewendet werden, **Schmelzwärme**, denn mit diesem Übergang ist ebenfalls eine Abnahme der potentiellen Energie verbunden. Der Energiebetrag, den ein System bei einem Vorgang, der unter **konstantem Druck** durchgeführt wird, aufnimmt oder abgibt, wird als **Enthalpieänderung**, ΔH bezeichnet. Die Enthalpie eines Stoffes (sein **Wärmeinhalt**) stellt die Summe der gesamten thermischen und chemischen Energie dar, also die Summe von Bewegungs- Rotations- und Schwingungsenergie der Teilchen sowie der Gitter- und Bindungsenergien und schließlich auch der Energie der Elektronen.

Bei Wärmezufuhr nimmt die Enthalpie zu.

ΔH erhält damit ein **positives** Vorzeichen

Bei Vorgängen, die mit Abgabe von Energie

verknüpft sind, ist ΔH **negativ**

ENDOTHERM

EXOTHERM

Verdampfungsenthalpien sind stets erheblich größer als Schmelzenthalpien, weil zur vollständigen Trennung der Teilchen mehr Energie benötigt wird als zur Zerstörung der Kristallstruktur beim Schmelzen.

Aber wir bewegen uns hier schon auf dem Gebiet der Thermodynamik und hören an dieser Stelle gleich auf.

Elektromagnetische Strahlung

Um 1860 entdeckte der Schottische Physiker **James Clerk Maxwell**, dass sich die aus Experimenten abgeleiteten Gesetze der Elektrizität und des Magnetismus in einer knappen Formulierung niederschreiben lassen. In dieser Formulierung werden die beiden **Gaußschen** Gesetze für das elektrische und das magnetische Feld sowie das **Faradaysche** Gesetz und das **Ampèresche** Gesetz zusammenfassend als die **Maxwellschen Gleichungen** beschrieben. Diese Gleichungen beschreiben die Dynamik elektrischer und magnetischer Felder, **E** und **B**, indem sie diese mit ihren Quellen, den elektrischen Ladungen und Strömen sich ändernder Felder, in Beziehung setzen.

Im Prinzip lassen sich alle elektromagnetischen Phänomene auf der Grundlage der Maxwell'schen Gleichungen verstehen. Für die meisten Aufgaben ist die Lösung der Maxwell'schen Gleichungen jedoch sehr schwierig.

Wir wollen hier keine Physik machen, aber schauen wir uns doch kurz diese Gleichungen an.

Integralform		Differenzielle Form
$\oint E_n \cdot dA = \frac{1}{\epsilon_0} Q_{innen}$	a	$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon}$
$\oint B_n \cdot dA = 0$	b	$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$
$\oint \vec{E} \cdot d\vec{\ell} = -\frac{d}{dt} \int B_n \cdot dA$	c	$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{d\vec{B}}{dt}$
$\oint \vec{B} \cdot d\vec{\ell} = \mu_0 I + \mu_0 \cdot \epsilon_0 \frac{d}{dt} \int E_n \cdot dA$	d	$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{d\vec{E}}{dt}$

Fangen wir bei der Integralform an:

Gleichung (a) ist das Gaußsche Gesetz. Aus dieser Relation folgt, dass das elektrische Feld einer Punktladung an irgendeinem Raumpunkt umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes von der Ladung ist. Das Gaußsche Gesetz beschreibt die Divergenz elektrischer Feldlinien von positiven Ladungen und deren Konvergenz bei negativen Ladungen. Die experimentelle Grundlage des Gaußschen Gesetzes ist das Gesetz von Coulomb.

Gleichung (b) wird manchmal als das Gaußsche Gesetz des Magnetismus bezeichnet. Es besagt, dass der Fluss des magnetischen Feldes \vec{B} durch eine geschlossene Oberfläche gleich Null ist. Dies ist gleichbedeutend mit der Feststellung, dass die magnetischen Feldlinien nicht von einem Raumpunkt ausgehen bzw. in einen Raumpunkt münden. Es gibt demnach keine isolierten magnetischen Monopole – ein krasser Gegensatz zu den elektrischen Ladungen.

Gleichung (c) wird als das Faradaysche Induktionsgesetz bezeichnet. Das Induktionsgesetz setzt das elektrische Feld \vec{E} mit der zeitlichen Änderung des magnetischen Feldes \vec{B} in Beziehung.

Gleichung (d) ist das Ampèresche Gesetz in verallgemeinerter Formulierung. Das Ampèresche Gesetz stellt eine Relation zwischen dem Magnetfeld \vec{B} und der zeitlichen Änderung des elektrischen Feldes her, wobei auch ein Strom fließen kann.

An der differentiellen Darstellung der Maxwell'schen Gleichungen lässt sich ihr physikalischer Inhalt sehr anschaulich ablesen. Die Gleichungen (a) und (b) drücken aus, dass die Quellen des elektrischen Feldes Ladungen sind, während das magnetische Feld ladungsfrei ist.

Der wesentliche Inhalt der beiden Gleichungen (c) und (d) besteht andererseits darin, dass ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld ein magnetisches Feld erzeugt, ein zeitlich veränderliches magnetisches Feld umgekehrt ein elektrisches Feld.

Erzeugung von elektromagnetischer Strahlung.

Detektion von elektromagnetischer Strahlung.

Die Strahlung einer Dipolantenne wird als elektrische Dipolstrahlung bezeichnet. Viele elektromagnetische Wellen zeigen Charakteristika dieser Dipolstrahlung. Eine wesentliche Eigenschaft der Dipolstrahlung ist die Winkelverteilung der Intensität. Entlang der Antennenachse ist sie gleich Null – senkrecht dazu maximal. Die Intensität der Strahlung an einem Winkel θ ist proportional zu $\sin^2\theta$, wobei θ der Winkel zwischen Antennenachse und Beobachtungsrichtung ist.

Elektromagnetische Wellen mit Radio- oder Fernsehfrequenzen können mit einer Dipolantenne empfangen werden, die parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet ist, so dass in der Antenne ein Wechselstrom induziert wird. Eine Ringantenne lässt sich ebenfalls als Empfänger verwenden, wenn sie senkrecht zum Magnetfeld ausgerichtet ist, damit der sich ändernde hindurchtretende magnetische Fluss durch den Ring einen Wechselstrom im Ring induzieren kann.

Elektromagnetische Wellen mit Frequenz im Bereich des sichtbaren Lichtes werden durch die Augen wahrgenommen oder schwärzen photographische Filme. Beide „Detektoren“ reagieren hauptsächlich auf das elektrische Feld.

Die Detektoren sind für uns insofern wichtig, als die Moleküle bei der Wechselwirkung mit der EM-Strahlung oft als solche Dipolantennen aufgefasst werden können.

Die elektromagnetische Strahlung besitzt eine Komplementarität: Sie kann sowohl als Wellen wie auch als Teilchen aufgefasst werden. Bei den Beugungsmethoden betrachten wir das Licht – oder die elektromagnetische Strahlung – als **Welle**. Bei der Spektroskopie legen wir eine gequantelte Sichtweise an. Wir betrachten das Licht als **Photonen** mit einer Energie, die proportional zur Frequenz ist: $E = h \cdot \nu$.

Wenn wir beim Licht von Energie sprechen, ist somit nur die Frequenz des Lichtes beschrieben. Mit Intensität oder Leistung messen wir die Intensität (Amplitudenquadrat) der Strahlung.

Beugung

Die erste Frage, die man sich stellen muss, bei der Überlegung: Wie sehen Moleküle aus? Wie groß ist der Abstand zwischen einzelnen Atomen in einem Molekül? Oder wie groß ist der Winkel zwischen zwei Bindungen in einem Molekül? Kurz: Welche Struktur besitzt ein Molekül? Ist die **Größenordnung** der Atomabstände.

Wir werden gleich sehen, warum diese Überlegung so wichtig ist, aber stellen wir zuerst fest, wie groß diese Abstände tatsächlich sind:

$$\text{Größenordnung: } 1\text{\AA} = 0.1 \text{ nm} = 100 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ m.}$$

10^{-10} m ist klein ! Was tut man jetzt intuitiv, um solch kleinen Dingen anzuschauen? Man nimmt ein gutes Mikroskop. Man wird zwar Probleme haben, ein Molekül mit einem Pinzet auf das Trägerglas zu fixieren, aber nehmen wir an, es wäre möglich z.B. ein O – O-Molekül so anzuschauen. Wir würden mit Hilfe des Mikroskops das Molekül direkt auf die Netzhaut bzw. auf einen photographischen Film abbilden.

Man muss sich allerdings überlegen, ob das Auflösungsvermögen dieses Instruments ausreicht, um die gewünschte Unterscheidung beider Atome herbeizuführen.

Wie wird das Auflösungsvermögen definiert?

$$d_{\min} : \text{Abstand zwischen zwei Punkten, die getrennt beobachtet werden können} \\ = \lambda/2A \quad [\text{Ernst Abbé (Carl Zeiss) 1840-1905}]$$

λ ist die Wellenlänge des Lichtes (der elektromagnetischen Strahlung) und A ist die numerische Apertur, die über den maximalen Brechungswinkel hauptsächlich von der Stärke der Linsen abhängt:

$$A = n_0 \cdot \sin \theta_{\max}$$

A liegt zwischen 1 und maximal 1.5. In der Luft ist $A \approx 1$. Für ein Lichtmikroskop gilt:

$$\lambda \sim 6 \times 10^{-7} \text{ m} = 600 \text{ nm oder } 6000 \text{ \AA} \quad [400 \leq \lambda_{\text{vis}} \leq 700 \text{ nm}]$$

$$\Rightarrow d_{\min} = 6 \times 10^{-7} / 1.5 = 4 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Man braucht jedoch eine Auflösung von 10^{-10} m um zwei Atome, die aneinander gebunden sind, getrennt sehen zu können.

Mit einem Lichtmikroskop kommt man somit nicht sehr weit. Wie kann man diese Lage verbessern? Man könnte elektromagnetische Strahlung kleineren Wellenlängen (höhere Frequenz) verwenden, z.B. Röntgenstrahlen:

$$0.1 \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$$

Das wäre eine Wellenlänge der richtigen Größenordnung. Das Problem wird aber jetzt von den Linsen verursacht. Der Brechungsindex aller Materialien ändert sich mit der Frequenz. Je höher die Frequenz, je je eher sehen alle Materialien wie Vakuum aus – der Brechungsindex nähert sich immer mehr den Wert 1. Aus Materialien mit dem Brechungsindex $\cong 1$ kann man aber keine Linsen bauen. Das optische System des Mikroskops ließe sich bei Röntgenstrahlen gar nicht konstruieren.

Wie wäre es dann mit Materie-Strahlen? Materie hat ja nicht nur Teilchencharakter sondern auch Wellencharakter, und nach De Broglie könnte man für bestimmten Elementarteilchen die entsprechende Wellenlänge berechnen:

$$\lambda = h/p \quad [h: \text{Plancksche Wirkungsquant, } p: \text{Impuls z.B. des Elektrons}]$$

Man könnte sich vielleicht vorstellen, ein Elektronenmikroskop zu bauen:

Bei der Beschleunigung der Elektronen in einem elektrischen Feld der Stärke U gilt:

$$\frac{1}{2} m v^2 = eU \quad [U: \text{angelegte Spannung in V, } e \text{ elektrische Elementarladung}]$$

Aus diesem Energieausdruck und der De Broglie Beziehung ergibt sich:

$$\lambda = \frac{h}{m \sqrt{\frac{2eU}{m}}} = \frac{12.3 \text{ \AA}}{\sqrt{U}}$$

bei einer angelegten Spannung von 40 kV entsteht eine Materiewelle der Wellenlänge

$$\lambda \approx 0.06 \text{ \AA} = 6 \text{ pm.}$$

Es geht also doch. Diese Wellenlänge ist gerade richtig. Aber leider sind elektrostatische oder magnetische Linsen nicht so gut wie optische Linsen im visuellen Bereich. Mit solchen Linsen wird der Apertur viel kleiner als 1 und in der Praxis erhält man maximal eine Auflösung von etwa $50 \text{ \AA} = 5000 \text{ pm}$.

Wieder wurde das gesteckte Ziel verfehlt.

Aber bevor wir alles aufgeben, sollten wir uns vielleicht doch überlegen, wie ein Mikroskop überhaupt funktioniert.

Das Licht wird an den zwei Punkten (Sauerstoff-Atome) gestreut und es entsteht ein sogenanntes Beugungsmuster. Die Mathematiker nennen eine solche Abbildung eine Fourier-Transformation.

Das optische System sorgt jetzt dafür, dass aus dem Beugungsmuster wieder ein „normales“ Bild entsteht. Das optische System führt somit eine inverse Fourier-Transformation durch.

Die Lösung des Problems der unvollkommenen Linsensysteme ist somit einfach den optischen Teil des Mikroskops wegzulassen und die Wirkung des Linsensystems durch eine mathematische Transformation am Rechner zu ersetzen. Die Abbildung des Gegenstandes wird durch eine Beugung am Gegenstand ersetzt.

Das Prinzip der Beugung beinhaltet folgende Randbedingungen: Die Intensitätsverteilung der gebeugten Strahlung ist abhängig von der Geometrie des Gegenstandes und von der Wellenlänge der Strahlung. Um Beugungsphänomene überhaupt beobachten zu können, muss die Wellenlänge der Strahlung vergleichbar sein mit den Abmessungen des gebeugten Körpers oder noch kleiner. Um also Strukturen von Molekülen bestimmen zu können, braucht man Strahlung mit einer Wellenlänge $\lambda < 100 \text{ pm}$. Bei Elektronen- (Materiewellen) und bei Röntgenstrahlen haben wir schon gesehen, dass es Strahlung dieser Wellenlänge gibt. Es gibt aber mehrere Arten von Teilchen, die Materiewellen in diesem Wellenlängenbereich produzieren: Vor allem Neutronen aber auch Heliumkerne.

Für die Untersuchung von Molekülstrukturen kämen aber hauptsächlich Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenstreuung in Frage.

Um entscheiden zu können, welche von den drei Beugungsmethoden für eine Untersuchung am besten geeignet wäre, muss das Beugungsphänomen zuerst etwas ausführlicher beschrieben werden:

Das zu untersuchende Objekt (Molekül) wird mit einer ebenen Welle bestrahlt:

$$\Psi(\underline{r}) = c \cdot e^{-i\mathbf{k}\cdot\underline{r}}$$

Dabei ist c die maximale Amplitude der Strahlung, \underline{k} der Wellenvektor. Er gibt die Richtung der ebenen Welle an. Der Betrag von \underline{k} ist $|\underline{k}| = 2\pi/\lambda$ (eine reziproke Länge). \underline{r} ist der Ortsvektor des Objekts. $\underline{k}\cdot\underline{r}$ wird als **Phase** (oder Schwingungszustand) der Welle bezeichnet. Das Objekt (zunächst ein einzelnes Atom) befindet sich im Koordinatenursprung und sendet, nachdem es von der ebenen Welle getroffen wurde, eine Kugelwelle aus:

$$\Psi(\underline{R}) = (f(\theta)/R) e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{R}}$$

Die Streuamplitude $f(\theta)$ hängt explizit vom Beugungswinkel θ ab. \underline{R} und \underline{k} sind parallel. Diese Kugelwelle hat aber keine richtige physikalische Bedeutung. Eine solche erhält erst $|\Psi|^2$, das die Intensität der Strahlung am Ort \underline{R} angibt. Für $|\underline{R}| = 1$ erhält man: $|\Psi|^2 = f^2(\theta)$. Man kann jetzt zeigen, dass

$$f(\theta) = \frac{2mZe}{\hbar^2} \cdot \frac{\lambda^2}{4\pi^2 \sin^2 \theta / 2}$$

und deswegen führt man aus praktischen Gründen ein neues Maß für den Streuwinkel ein:

$$s = 4\pi/\lambda \cdot \sin\theta/2$$

somit wird
$$f(s) = (8me/\hbar^2)Z/s^2$$

Weil nun die atomare Streuung so viel intensiver ist als die eigentlich interessantere molekulare Streuung, führt man eine neue „modifizierte molekulare Intensitätsfunktion“ ein:

$$s \cdot M(s) = s \cdot \frac{I_{mol}(s)}{I_{at}(s)} = s \cdot \frac{I_{tot}(s) - I_{at}(s)}{I_{at}(s)}$$

dabei wird $I_{tot}(s)$ experimentell gemessen. $I_{at}(s)$ lässt sich theoretisch berechnen. Um schließlich zu einer Strukturaussage zu kommen, verwendet man ein Ergebnis aus der Theorie der Fouriertransformationen, das sogenannte Reziprozitätstheorem, das besagt:

$$\begin{array}{l} \text{Wenn} \\ \text{dann gilt} \end{array} \quad \begin{array}{l} g(s) = \int f(r) \sin(sr) \, dr \\ f(r) = \int g(s) \sin(sr) \, ds \end{array}$$

Durch diese Fouriertransformation der modifizierten, molekularen Intensitätsfunktion erhält man die sogenannte **Radialverteilungsfunktion**, aus der die Abstände und Winkel im Molekül berechnet werden können.

Etwas konkreter: Eine Beugung des Moleküls CF_3OCH_3 .

Man sieht, dass die „Auflösung“ dieses Experiments im Grunde genommen nicht ausreicht, um alle Abstände (gebundene wie auch ungebundene) anzugeben. Es ist deshalb sehr gut, dass es auch eine andere Möglichkeit gibt, in der Gasphase an Strukturinformationen zu kommen. Diese zweite Möglichkeit ist jedoch eine spektroskopische (Rotationsspektroskopie) und damit werden wir uns erst später befassen.

Was ist jetzt der große Unterschied zwischen Beugung an Molekülen in der Gasphase und an Molekülen, die in einem Kristallgitter eingebaut sind?

Die Moleküle in der Gasphase sind statistisch verteilt in ihrer Lage und in ihrer Orientierung, während die Moleküle im Kristall eine feste Ordnung aufweisen. Die Abstände der Gitterbausteine in Festkörpern liegen im 100 pm-Bereich. Somit entsprechen sie den Wellenlängen der Röntgenstrahlung, so dass beim Durchstrahlen von Kristallen mit Röntgenlicht **Beugungseffekte** zu erwarten sind.

Auf einer Anregung von Laue zeigte Friedrich 1912 zum ersten Mal solche Beugungserscheinungen und bewies somit auch die Wellennatur der Röntgenstrahlen. Später zeigte Bragg, dass auch an Kristallen **reflektierte** Röntgenstrahlen Beugungseffekte zeigen. Interferenz.

Die Struktur eines räumlichen Gitters kann über die verschiedenen Atomebenen, die konstruiert werden können, beschrieben werden. Jede Ebene ist durch einen Satz von Indizes charakterisiert, die üblicherweise mit den Buchstaben h , k und ℓ angegeben werden. h , k und ℓ werden bezüglich den primitiven Abständen (der Elementarzelle) a , b und c definiert. Schneidet eine solche Ebene die Hauptachsen des Kristalls an den Koordinaten pa , qb und rc (gemessen von einer Ecke der Elementarzelle), dann sind die **Miller Indizes** dieser Ebene die kleinsten ganzen Zahlen h , k und ℓ , die folgender Bedingung genügt:

$$h : k : \ell = 1/p : 1/q : 1/r$$

Eine solche Ebene wird als $(h \ k \ \ell)$ -Ebene bezeichnet.

Die maximale Intensität der reflektierten Strahlen entsteht, wenn die **Bragg'sche Beziehung** erfüllt ist: $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$, wobei d den Abstand der Netzebenen beschreibt, θ der Einfallswinkel der Röntgenstrahlen bezüglich dieser Ebenen und λ deren Wellenlängen.

Aus den beobachteten Beugungsfiguren lässt sich die Gittergeometrie erschließen; die Röntgenstrukturanalyse ist deshalb die wichtigste Methode zur Untersuchung der Kristallstrukturen von Festkörpern. Da die Beugungserscheinungen durch die Wechselwirkungen zwischen der Elektronenhülle der Gitterbausteine und den Röntgenstrahlen zustande kommen, lässt sich aus der Intensität der einzelnen Reflexa auf die Elektronendichteverteilung im Molekül schließen. Auf diese Art konnte schon 1938 durch Fourieranalyse der Intensitäten bewiesen werden, dass in Ionen-Kristallen wie NaCl die Elektronendichte zwischen den Gitterbausteinen auf Null absinkt, während in Atom-Kristallen (z.B. Diamant) zwischen den Gitterbausteinen eine Elektronendichte feststellbar ist, die annähernd der Präsenz zweier Elektronen entspricht.

Neuerdings werden diese Verfahren insbesondere auch zur Strukturermittlung komplizierter organische Moleküle verwendet (Penicillin, Vitamin B12, usw.). allerdings müssen diese Moleküle auskristallisieren, was öftes nur bei tiefen Temperaturen möglich ist – und gar nicht immer !

Damir Reflexion und Beugung der Röntgenstrahlen mit maximaler Intensität eintreten kann, muss die Bragg'sche Beziehung erfüllt sein. Experimentell gibt es zwei Methoden, dies zu erreichen:

1. Beim **Laue-Verfahren** erreicht man das durch Bestrahlung eines Ein-Kristalls mit polychromatisches Röntgenlicht, d.h. Röntgenlicht vieler Wellenlängen („weisses“ Röntgenlicht). Diejenige Wellenlängen, die für die verschiedenen Ebenen (bzw. für die Winkel θ) die Braggsche Beziehung erfüllen, werden reflektiert, und man erhält auf einem fotografischen Film einzelne Beugungsflecken.
2. Beim **Drehkristallverfahren** verwendet man ebenfalls Ein-Kristallen, jedoch – im Gegensatz zum Laue-Verfahren – monochromatisches Röntgenlicht (d.h. Röntgenlicht **einer** Wellenlänge). Der Kristall wird während der Bestrahlung um eine bestimmte Achse gedreht, so dass nacheinander verschiedene Netzebenen in die zur Reflexion erforderliche Lage gebracht werden. Man erhält dabei wiederum eine Reihe von Beugungsflecken, die auf einem zylindrisch um den Kristall gelegten Film aufgenommen werden.

Sowohl das Laue- wie auch das Drehkristall-Verfahren haben den Nachteil, dass relativ große, gut ausgebildete Kristalle benötigt werden (mm-Größe). Die Symmetrie der Moleküle und Kristalle beeinflussen die Beugungsbilder, aber hohe Symmetrie ist nicht erforderlich, um eine vollständige Analyse oder Strukturaufklärung des Gitters durchzuführen. Nur müssen es eben **Einkristalle** sein, die für die Analyse herangezogen werden.

Das von **Debye und Scherer** entwickelte **Pulververfahren** nebüzt ein Kristallpulver, das in eine dünnwandige Glaskapillare eingefüllt und mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt wird. Es geht somit immer noch an Beugung an Kristallen, aber die einzelnen „Kristalliten“ sind nun völlig regellos angeordnet, so dass alle Arten von Netzebenen zur Reflexion Anlaß geben können; das Pulver entspricht also gewissermaßen einen Einkristall, der während der Bestrahlung um allen möglichen Achsen gedreht wird (bei konstantem Beugungswinkel (θ)), wobei sich der reflektierte Strahl auf einem Doppelkegel bewegt. Natürlich tritt in Wirklichkeit keine solche Drehung ein, da aber im Kristallpulver die Netzebenen alle überhaupt mögliche Orientierungen zeigen, entspricht das Ergebnis genau dieser Überlegung. Für jede Netzebenenschar erhält man einen solchen Doppelkegel, der auf dem zylindrisch um das Kristallpulver gelegten Film als Ring erscheint. Aus dem Abstand zwischen dem Ring und dem unreflektierten Primärstrahl sowie dem Abstand zwischen Pulver und Film lässt sich der Winkel θ der betreffenden Netzebenenschar berechnen; unter Verwendung der Wellenlänge des Röntgenlichtes lässt sich auch der Netzebenenabstand d bestimmen. Bei Gittern niedriger Symmetrie ist die Zuordnung der Ringe zu bestimmten

Netzebenen oft schwierig. Das Pulververfahren besitzt deshalb vor allem zur Untersuchung von Kristallstrukturen höherer Symmetrie eine große Bedeutung.

Wegen fehlender Orientierung ähnelt das Beugungsbild dem der Elektronenbeugung in der Gasphase – aber wegen der größerer Ordnung sind die Ringe beim Debye-Scherrer-Verfahren scharf.

Abbildende Methoden

Wie wir eben gesehen haben, ist es unmöglich mit optischen Methoden die einzelnen Atome sichtbar zu machen, aber bei größeren Molekülen ist es durchaus möglich Bereiche aus dem Molekül oder den Gesamtgestalt des Moleküls direkt abzubilden. Die bekannteste Methode dafür ist die **Elektronenmikroskopie**. Ein Elektronenmikroskop arbeitet analog zu einem Lichtmikroskop. Anstelle von Lichtwellen werden Elektronenwellen, anstelle von optischen Linsen werden magnetische oder elektrostatische Linsen zur Abbildung verwendet. Nachteil des Elektronenmikroskops ist das benötigte Vakuum für die erforderliche große mittlere freie Weglänge der Elektronen, die nicht an den Luftmolekülen gestreut und gebremst werden dürfen, sowie die z.T. erforderlichen Leitfähigkeiten von Proben, damit keine inhomogenen Aufladungsfelder beim Beschuss mit Elektronen entstehen, die den Elektronenstrahl dann unkontrolliert umlenken. Ersteres ist vor Allem ein Problem bei der Untersuchung lebender biologischer Objekte.

Man kann die Elektronenmikroskopie sowohl in Reflexion als auch in Transmission durchführen.

Für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden extrem dünne Proben benötigt, damit der Elektronenstrahl die Probe durchdringen kann. Die Präparation der erforderlichen Dünnschicht ist sehr aufwendig und kann nicht für beliebige Proben ohne Schädigung durchgeführt werden. Außerdem können Strahlenschäden auftreten. Trotzdem ist TEM eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden selbst für biologische Objekte.

Bei der Reflexionsmikroskopie wird normalerweise mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) oder einem Scanning Electron Microscope (SEM) gearbeitet. Bei diesem Verfahren wird ein feiner Elektronenstrahl (ϕ typischerweise um 10 nm) rasterförmig Zeile für Zeile über das zu untersuchende Objekt bewegt. Synchron dazu läuft der Schreibstrahl einer Bildröhre. Die einfallenden Elektronen, die **Primärelektronen** (PE) regen das Objekt zur Abgabe von **Sekundärelektronen** (SE) an, die zusammen mit den zurückgestreuten Elektronen (RE) des Primärstrahls in den Detektor gelangen. Mit dem Detektorausgang wird die Helligkeit der Bildröhre gesteuert. Die Vergrößerung ist durch das Verhältnis von Rastergröße auf dem Objekt zu Bildschirmgröße gegeben und lässt sich in weiten Grenzen variieren (sinnvoll ist $10^1 - 10^5$).

Eine Neuentwicklung zur Untersuchung feinsten topographischer Strukturen ist das **Raster-Tunnel-Mikroskop** (STM = Scanning Tunneling Microscope) [Binnig, Rohrer: Nobelpreis Physik 1986]. Dieses liefert dreidimensionale Bilder von Oberflächen und kann dabei einzelne Atome auflösen.

Eine feine Metallspitze wird mit einem Piezoelement durch Spannungsvariation so weit an die zu untersuchende Oberfläche herangefahren, bis ein **Tunnelstrom** einsetzt (Abstand ~ 1 nm). Dann wird die Spitze rasterförmig über die Oberfläche bewegt, wobei der Tunnelstrom und damit der Abstand zwischen Spitze und Objekt über einen elektronischen Regelkreis konstant gehalten bleibt. Durch die Registrierung des Regelsignals erhält man ein direktes Abbild der Oberfläche. Dabei müssen keine Vakuumbedingungen eingehalten werden, und es kann sogar in flüssigem Medium gemessen werden, wobei der Abstand Tunnelspitze-Oberfläche kleiner als die Durchmesser von Flüssigkeitsmolekülen gewählt werden kann. Neben der Oberflächentopographie enthalten die Bilder u.a. auch indirekt Information über Elektronendichteverteilungen und elektronischen Austrittspotentiale.

Die physikalische Basis der STM ist der quantenmechanische Tunneleffekt durch die Energiebarriere zwischen Leiterspitze und Probe. Es ergibt sich für $V_0 - E = \Phi_{\text{eff}}$ als Potentialbarriere über den Abstand s zwischen 2 Metallen für den Tunnelstrom I :

$$I \cong \frac{\sqrt{\Phi_{\text{eff}}}}{s} V \cdot \exp(-k \sqrt{\Phi_{\text{eff}}} \cdot s)$$

$\Phi_{\text{eff}} = \frac{1}{2} (\Phi_1 + \Phi_2)$ kann als effektive Austrittsarbeit aufgefasst werden. V ist die angelegte Spannung, k eine Konstante. Der Vorfaktor zur Exponentialfunktion entsteht durch die Umrechnung der Transmissionswahrscheinlichkeit in die Stromdichte bei angelegter Spannung V . Der Proportionalitätsfaktor hängt stark von den experimentellen Gegebenheiten (Spitzenradius usw.) ab und kann deshalb nicht allgemeingültig angegeben werden.

I hängt von der Austrittsarbeit Φ ab. Für eine Abstandsänderung $\Delta s = 0.1 \text{ nm}$ ergibt sich bei einem Arbeitsabstand von 1 nm eine typische Zunahme des Tunnelstroms um einen Faktor 10. Typische Messparameter für Metalle sind: $V = 100 \text{ mV}$, $I = 1 \text{ nA}$ bei $\Phi = 4 \text{ eV}$.

Mit dem STM können verschiedene Betriebszustände und damit Meßmethoden durchgeführt werden.

a Rastern bei konstantem Strom ($I = \text{const.}$)

Bei den meisten Anwendungen wird die Spitze bei konstant gehaltenem Strom (und damit bei gleichen Oberflächenatomen bei konstantem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche) an der Oberfläche nachgeführt. Aufgezeichnet wird die Regelspannung zum Nachführen der Spitze bzw. die Änderung der Spitzenposition in der z -Richtung des Laborsystems. Typische Rasterzeiten sind einige Minuten pro Bild. Damit werden bevorzugt Zustandsdichten der Elektronen nahe dem Fermi-Niveau E_F räumlich abgetastet. Je nach angelegter Spannung können sich sehr unterschiedliche Bilder ergeben.

b Rastern bei konstanter Höhe ($z = \text{const.}$)

Die Rasterung kann schneller erfolgen (1 s oder schneller pro Bild), da der Spitzenabstand zur Oberfläche nicht nachgeführt werden muss. Die Änderung des Tunnelstroms aufgrund der Abstandsänderung Δs zwischen Spitze und Probe wird reistriert. Das Verfahren lässt sich nur bei sehr ebenen Proben durchführen, führt aber bei diesen zu besseren Abbildungen als bei Konstant-Strom-Bildern, da die thermische Drift nicht so stark ins Gewicht fällt. Dies ist insbesondere bei hochbeweglichen organischen oder biologischen Proben von Wichtigkeit.

c Messung der Austrittsarbeit Φ

Liegen Atome an der Oberfläche vor, die die Austrittsarbeit lokal verändern, so können diese starke Kontraste bewirken und so Oberflächenstrukturen vortäuschen, die im Ortsraum gar nicht existieren. Eine Möglichkeit, geometrische Oberflächenstrukturen von den durch lokalen Änderungen der Austrittsarbeit Φ hervorgerufenen Strukturen zu unterscheiden, ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

$$\frac{d \ln I}{ds} \sim \sqrt{\Phi}$$

Durch schnelles periodisches Verändern des Abstandes Spitze-Objekt um ds um den Mittelwert \bar{s} kann bei gleichzeitiger Messung von $d \ln I$ der Verlauf der effektiven Austrittsarbeit der Oberfläche gemessen werden.

In neuerer Zeit werden mit dem STM nicht nur einzelne Moleküle „abgebildet“, sondern u.a. auch Mikrostrukturen in Polymere transferiert und adressiert.

Nach der Erfindung des Rastertunnelmikroskops werden nun zahlreiche davon abgeleitete Rastermethoden erprobt und optimiert. Allen gemeinsam ist, dass durch elektrisches

Ansteuern von Piezokristallen Abstandsverschiebungen bis in den atomaren Bereich kontrolliert möglich sind. Man bezeichnet sie allgemein als SXM-Techniken, wobei „X“ für die zu messende Größe steht. Zu diesen neuen Entwicklungen gehört das **Atomkraftmikroskop** (Atomic Force Microscope, AFM), bzw. **Scanning Force Microscope** (SFM) mit dem methodischen Vorteil, dass damit auch elektrisch nicht-leitende Proben untersucht werden können.

Fährt man mit einer feinen Spitze an die Oberfläche heran, so wirkt in erster Näherung ein Lennard-Jones-Potential zwischen dem vordersten Atom der Spitze und dem Oberflächenatom, d.h. abstandsabhängig wirkt auf die Spitze in einem größeren Abstand zuerst eine anziehende, aber wenn die Spitze sehr nah an einem Oberflächenatom kommt, dann eine abstoßende Kraft.

$$\text{Lennard-Jones-Potential:} \quad E_{\text{pot}}(r) = 4E_e[(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6]$$

Da die Abstoßungskraft $\sim r^{-12}$ ist, ist auch die Kraft eine extrem empfindliche Abstandssonde. Beim Abtasten der Oberfläche mit einer feinen Spitze (z.B. aus mikromechanisch präpariertem Silizium) an einer beweglichen Zunge, wird mit einem „Abstandssensor“ (z.B. ein Tunnelmikroskop oder einem abgelenkten Laserstrahl) registriert.

Das AFM wird z.B. zur Abbildung biologischer Präparate häufig angewendet. Zwar wird beim AFM selten die theoretisch mögliche atomare Auflösung erzielt, jedoch kann man im Gegensatz zum Elektronenmikroskop in Luft und v.a. in Lösung arbeiten, so dass sich die einzigartige Möglichkeit ergibt, lebende Objekte mit hoher Auflösung abzubilden.

Spektroskopie

Aber bevor mit der Spektroskopie angefangen wird kommt zuerst eine Erläuterung zur **Dielektrizitätskonstante** sowie eine Überlegung dazu, wie die elektromagnetische Strahlung überhaupt mit Materie in Wechselwirkung treten kann.

In diesem Überblick über die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie wird die Dielektrizitätskonstante oder Permittivität des Mediums eine entscheidende Rolle spielen, weshalb diese Größe schon am Anfang eingehend diskutiert werden soll.

Ein elektrisches Feld \mathbf{E} übt auf Ladungen Kräfte aus, die zu einer Polarisation der Materie führen. Es gibt eine sogenannte Dielektrische Verschiebung \mathbf{D} , und diese Größe ist proportional zur elektrischen Feldstärke.

Im Vakuum gilt:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \cdot \mathbf{E},$$

wobei ε_0 die Permittivität des Vakuums angibt.

Ist die Substanz nicht Vakuum sondern ein Gas, eine Flüssigkeit oder ein (nicht metallischer) Festkörper, ändert sich die Verschiebung um den Faktor ε (die **relative** Dielektrizitätskonstante), die ein substanzspezifisches Maß für die Polarisierbarkeit der Materie darstellt. In der Materie gilt:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \mathbf{E}.$$

Im allgemeinen Fall ist ε ein Tensor.

Man kann aber auch den Zusammenhang zwischen \mathbf{D} und \mathbf{E} über die dielektrische Polarisation \mathbf{P} ausdrücken [$\mathbf{P} = \Sigma \mu_{el}/V$ oder in Worten: Die dielektrische Polarisation ist die Summe der elektrischen Dipolmomente im Feld pro Volumeneinheit]:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

Für kleine Feldstärken kann man i.allg. davon ausgehen, dass \mathbf{P} proportional zu $\epsilon_0 \cdot \mathbf{E}$ ist. Die Proportionalitätskonstante wird die **dielektrische Suszeptibilität**, χ genannt. Sie sagt aus, wie leicht oder schwer ein Material polarisierbar ist.

Fügt man $\mathbf{P} = \chi \cdot \epsilon_0 \cdot \mathbf{E}$ in obige Gleichung ein, so erhält man:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \mathbf{E} = \epsilon_0 \cdot (1 + \chi) \cdot \mathbf{E} = \epsilon_0 \cdot \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{E}.$$

Es gilt somit

$$\chi = \boldsymbol{\epsilon} - 1 .$$

Man muß zwei Arten von Polarisation unterscheiden: Die **Verschiebungspolarisation**, die ihrerseits in **Elektronen-** und **Atompolarisation** eingeteilt wird, und die **Orientierungspolarisation**.

Verschiebungspolarisation

Ein elektrisches Feld bewirkt eine Polarisation durch eine geringe Verschiebung der Elektronenwolken gegenüber den Atomrümpfen, oder anders ausgedrückt: die Elektronenwolke wird gegenüber ihrer Gleichgewichtsposition verschoben. Man spricht von **Elektronenpolarisation**.

Die **Atompolarisation** beschreibt die Verschiebung der Atome im Molekül, mit ihren z.T. unterschiedlichen Partialladungen, aus der Gleichgewichtslage.

Die Atompolarisation macht dabei wegen der viel größeren Masse der Kerne (gegenüber den Elektronen) im allgemeinen nur etwa 5-10% der Gesamtpolarisation aus. Diese soll im folgenden sehr oft ganz vernachlässigt werden.

Bei statischen (z.B. in einem Kondensator) oder niederfrequenten Messungen wird die Atompolarisation eine (wenn auch geringe) Rolle spielen. Wenn in höher-frequenten Feldern gemessen wird, erfährt man, daß die Atompolarisation zwischen dem infraroten- und dem sichtbaren Bereich dem Wechselfeld nicht mehr folgen kann. Bei hochfrequenter elektromagnetischer Strahlung spielt die Atompolarisation somit überhaupt keine Rolle mehr. Man führt über die Clausius-Mosotti-Gleichung die **Molpolarisation** \mathbf{P}_V ein (wobei das V in \mathbf{P}_V für Verschiebung steht):

$$\mathbf{P}_V = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_m = \frac{N_L}{3\epsilon_0} \alpha$$

(N_L ist die Avogadrozahl, α die mittlere statische Polarisierbarkeit).

V_m stellt das Molvolumen der Substanz im gegebenen Aggregatzustand dar.

\mathbf{P}_V kann somit entweder makroskopisch als Verhältnis zwischen ϵ und V_m aufgefaßt werden, oder mikroskopisch über die Polarisierbarkeit der einzelnen Molekülen der Probe verstanden werden.

In diesem Schrift kommt nur die makroskopische Betrachtungsweise zum Ausdruck.

Für Mischungen gilt die Mischungsregel:

$$\mathbf{P}_V = \sum x_i \mathbf{P}_{Vi} \quad x_i = \text{Molenbruch der } i\text{'ten Komponente.}$$

Bei hohen (optischen) Frequenzen (Vis/UV) geht die Clausius-Mosotti-Gleichung unter Verwendung von $\epsilon = n^2$ (siehe später) in die Lorenz-Lorentz-Gleichung über:

$$R_M \equiv P_{\text{opt}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m,$$

wobei R_M die Molrefraktion darstellt.

Da nach diesen Überlegungen die Molrefraktion (ebenso wie der von der Verschiebungspolarisation stammende Anteil der Molpolarisation) eine für jeden einheitlichen chemischen Stoff charakteristische molare Größe darstellt, kann erwartet werden, daß sie vom **Aggregatzustand weitgehend unabhängig ist**.

So gilt z.B.:

Substanz	$R_{\text{flüssigkeit}}$	R_{gas}
CCl_4	25.81	25.82
CS_2	20.01	20.27
H_2O	3.62	3.67
CHCl_3	20.85	20.48
Benzol	26.18	26.25

Orientierungspolarisation

Bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes richten sich permanente Dipole μ im Feld aus. Diesem Orientierungsvorgang wirkt die Wärmebewegung entgegen. Die Orientierungspolarisation gibt es deshalb nur bei **polaren** Molekülen. Sie hängt dabei von der Temperatur ab.

Für hohe Temperaturen beträgt der Polarisationsanteil durch Dipolorientierung:

$$P_O = \frac{N_L \mu^2}{3\varepsilon_0 3kT}$$

wobei μ das permanente Dipolmoment, N_L die Avogadro-Zahl und k die Boltzmann-Konstante darstellen.

Für P_O gibt es somit nur eine mikroskopische Deutung: Die einzelnen Dipole (die einzelnen polaren Moleküle) müssen sich nach der Feldrichtung ausrichten.

In einem polaren Molekül treten folglich bei statischen oder niederfrequenten Messungen (bis IR) sowohl Orientierungs- als auch Verschiebungspolarisation auf, und es gilt:

$$P = P_V + P_O \quad [1]$$

Normalerweise wird die Molrefraktion bei optischen Frequenzen gemessen, aber für diese Diskussion können wir eine „niederfrequente“ Molrefraktion, R_M^* einführen, um auch der Orientierungspolarisation Rechnung zu tragen:

$$R_M^* = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m + \frac{N_L}{3\varepsilon_0} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \quad [2]$$

Diese Gleichung bewährt sich für Gase mäßigen Druckes, wobei der Nenner n^2+2 durch die Zahl 3 ersetzt werden kann.

Um die Größenverhältnisse für Orientierungs- und Verschiebungspolarisation (Elektronen- und Atompolarisation) abzuschätzen, wird auf die Abbildung verwiesen:

Totale Polarisation $P = P_E + P_A + P_O$ gegen log Frequenz aufgetragen.

Die Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung im Medium

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen hängt vom Brechungsindex, n des Mediums ab, in dem die Welle transportiert wird.

$$c = c_0/n_m,$$

wobei c = die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes im Medium m

n_m = Brechungsindex des Mediums m

und c_0 = die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist. [$c_0 = 2.99792 \cdot 10^8$ m/s].

Die Grundlage für die obige Beziehung bildet die Maxwell-Gleichungen, die in einem Dielektrikum folgende Form annehmen:

$$c^2 \cdot \nabla \times \mathbf{B} = \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{P}/\epsilon_0 + \mathbf{E})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\nabla \cdot \mathbf{P}/\epsilon_0$$

Weil die einzigen Ströme und Ladungen im Feld durch die dielektrische Polarisierung entstanden sind.

Dabei ist: \mathbf{B} = magnetische Feldstärke, \mathbf{E} = elektrische Feldstärke, ϵ_0 = die elektrische Feldkonstante (Permittivität des Vakuums), c = die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, ($c^2 = 1/(\epsilon_0 \mu_0)$), wobei μ_0 = die magnetische Feldkonstante (Permeabilität des Vakuums)), \mathbf{P} = die dielektrische Polarisierung.

Eine Interpretation der Maxwell-Gleichungen setzt eine Trennung der Feldvektoren \mathbf{E} und \mathbf{B} voraus, z.B. durch Differentiation nach der Zeit. Man erhält die Wellengleichungen des elektromagnetischen Feldes, die den Zusammenhang der Ableitungen nach Ort und nach Zeit darstellen:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \epsilon^* \cdot \mu^* \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$$

$$\frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = \epsilon^* \cdot \mu^* \frac{\partial^2 B}{\partial t^2}$$

wobei $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ die komplexe Dielektrizitätskonstante und

$\mu^*(\omega) = \mu'(\omega) - i\mu''(\omega)$ die komplexe Permeabilitätskonstante darstellt.

Alle Größen sind frequenzabhängig.

Die zugrundeliegende Differentialgleichung, deren Lösung die ε' - und ε'' -Ausdrücke sind, ist die eindimensionale Differentialgleichung für gedämpfte, erzwungene harmonische Schwingungen:

$$m\ddot{x} + d\dot{x} + kx = qE_0 e^{i\omega t} .$$

Realteil:
$$\varepsilon' = n^2(1-\kappa^2) = 1 + \frac{V_m q^2}{\varepsilon_0 \cdot m} \cdot \frac{d \cdot \omega / m}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + d^2 \omega^2 / m^2}$$

Imaginärteil:
$$\varepsilon'' = 2n^2\kappa = \frac{V_m q^2}{\varepsilon_0 m} \cdot \frac{d \cdot \omega / m}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + d^2 \omega^2 / m^2}$$

mit $m =$ Masse; $d =$ Reibung; $V_m =$ Molvolumen; $q =$ Ladung.

Die Lösung ist unter Annahme einer Isotropie des Dielektrikums eine ebene Welle, die sich parallel zur x-Achse ausbreitet.

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t - \gamma x}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \cdot e^{i\omega t - \gamma x}$$

mit der Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ und mit einem komplexen Ausbreitungsfaktor (propagation factor):

$$\gamma = i\omega(\varepsilon^* \mu^*)^{1/2} = \alpha + i\beta \quad [3]$$

α ist der Dämpfungsfaktor und β der Phasenfaktor der Welle.
Mit diesen beiden Parametern gilt an einem bestimmten Ort, x_1 :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot e^{-\alpha x_1} \cdot e^{i2\pi(\nu t - \beta x/2\pi)}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \cdot e^{-\alpha x_1} \cdot e^{i2\pi(\nu t - \beta x/2\pi)}$$

Mit der zeitlichen Periode $T = 1/\nu$
und der räumlichen Periode $\lambda = 2\pi/\beta$

Für Wellenflächen gilt:

$$\nu t - x/\lambda = \text{const.}$$

Diese Wellenflächen bewegen sich somit mit der Phasengeschwindigkeit

$$v_p = \frac{dx}{dt} = c = \nu \cdot \lambda = \omega / \beta$$

Für ein verlustfreies Dielektrikum ($\varepsilon^* = \varepsilon'$; $\mu^* = \mu'$) erhält man aus [3] den Phasenfaktor:

$$\beta = \omega \cdot (\varepsilon' \cdot \mu')^{1/2},$$

so daß die Phasengeschwindigkeit in einem unbegrenzten, verlustfreien Medium geschrieben werden kann, als

$$c = \omega/\beta = 1/(\epsilon' \cdot \mu')^{1/2} \quad [4]$$

Die Kopplung zwischen **E** und **B** kann durch drei Aussagen beschrieben werden:

a. Die longitudinalen Feldkomponenten der elektromagnetischen Welle sind unabhängig von Raum und Zeit. Sie können gleich 0 gesetzt werden. Eine ebene Welle ist eine **transversale elektromagnetische (TEM) Welle**.

b. Die gekoppelten Komponenten der **E**- und **B**-Wellen stehen senkrecht aufeinander und bilden mit der Ausbreitungsrichtung, x , ein rechtshändiges Koordinatensystem $+x, E_y, B_z$.

TEM-Welle in einem verlustfreien Medium.

c. Das Verhältnis zwischen gekoppelten elektrischen und magnetischen Feldvektoren ist

$$\mathbf{E}/\mathbf{B} = \gamma/i\omega\epsilon^* \equiv \mathbf{Z}$$

Dieser Quotient, die intrinsische Impedanz des Dielektrikums, kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\mathbf{Z} = \gamma/i\omega\epsilon^* = (\mu^*/\epsilon^*)^{1/2} = i\omega\mu^*/\gamma$$

Die Antwort eines Dielektrikums auf eine sinusförmige elektromagnetische Welle kann nicht nur an Hand von der komplexen Dielektrizitäts- und komplexen Permeabilitätskonstanten (ϵ^* und μ^*) beschrieben werden, sondern kann z.B. (unter Vernachlässigung von μ^*) durch ϵ' und den Verlustwinkel δ ersetzt werden:

$$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$$

oder durch ϵ' und die dielektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma = \omega \cdot \epsilon'' \quad [\text{Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}].$$

Im Vakuum ist die Wellenlänge λ_0 . Die Welle bewegt sich mit Lichtgeschwindigkeit

$$c_0 = \lambda_0 \cdot \nu = 1/(\epsilon_0 \cdot \mu_0)^{1/2}.$$

In anderen Medien ist die Wellenlänge normalerweise kürzer und die Phasengeschwindigkeit langsamer als im Vakuum.

Das Verhältnis zwischen Wellenlänge (bzw. Phasengeschwindigkeit) im Vakuum und im Medium, nennt man, wie am Anfang dieses Kapitels schon erwähnt, **Brechungsindex (Brechzahl)** des Mediums.

$$n_m = \lambda_0/\lambda = c_0/c = \lambda_0\beta/2\pi$$

Ab dieser Stelle wird n_m als n^* geschrieben. Das m fällt weg, um den Ausdruck zu vereinfachen, das Sternchen kommt dazu um deutlich zu machen, daß der Brechungsindex auch eine komplexe Größe ist:

$$n^* = n(1 - i\kappa),$$

wobei n den „normalen“ Brechungsindex und κ den Absorptionskoeffizienten darstellen.

$$(n^*)^2 = \varepsilon^*\mu^*$$

Das Quadrat der Brechzahl gleicht dem Produkt von Permittivität und Permeabilität.

Kann man die Magnetisierung vernachlässigen ($\mu^* = 1$), entsteht die wohlbekannte Maxwellrelation:

$$(n^*)^2 = \varepsilon^*$$

Nachdem n eingeführt wurde, lassen sich Phasengeschwindigkeit und Amplituden der Strahlung auch damit ausdrücken:

Die Phasengeschwindigkeit dieser Welle ist

$$v_p = c = \omega/\gamma = c_0/n.$$

Somit ist

$$E_x = E_0 e^{i\omega(t-nz/c_0)}$$

und

$$n = c_0 \cdot \gamma / \omega.$$

Betrachten wir wieder den komplexen Brechungsindex $n^* = n(1-i\kappa)$ (n und κ sind beide Funktionen von ω), können wir, in dem Ausdruck für die ebene Welle, n durch n^* ersetzen:

$$E_x = E_0 e^{-\omega\kappa z / nc_0} e^{i\omega(t-nz/c_0)}$$

Der Term

$$e^{i\omega(t-nz/c_0)}$$

stellt eine Welle dar, die sich mit der Geschwindigkeit c_0/n ausbreitet; dieses n stellt somit die Größe dar, die wir normalerweise als Brechungsindex auffassen.

Die Amplitude dieser Welle ist jedoch:

$$E_0 e^{-\omega\kappa z / nc_0}$$

Diese Amplitude nimmt mit steigendem z exponentiell ab (wie in der Abbildung gezeigt).

E_x abgebildet für den Fall: $\kappa/n \approx n/2\pi$.

Der imaginäre Anteil des Brechungsindex stellt also eine Dämpfung der Welle dar, die durch den Energieverlust der atomaren (bzw. molekularen) Oszillatoren des Dielektrikums zustande kommt.

Die Intensität der Welle ist proportional zum Quadrat der Amplitude.

Somit gilt:

$$\text{Intensität} \propto e^{-2\omega\kappa z/nc_0}$$

oder
$$\text{Intensität} \propto e^{-\alpha z},$$

wobei α „Absorptionskoeffizient“ genannt wird.

Die Absorption verfälscht somit die Berechnung der Lichtgeschwindigkeit nicht, aber die Intensität des reflektierten Lichtes kann so stark abgenommen haben, daß keine zuverlässigen Messungen mehr möglich sind.

Durch die Aufstellung einer Differentialgleichung für die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} , konnte Debye, nach der Einführung von $\mathbf{D} = \epsilon^* \mathbf{E}$, zeigen, daß

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

Durch die Kombination des komplexen Ausdrucks der Dielektrizitätskonstanten mit n^2 , erhält man folgenden Ausdruck für den realen und den imaginären Teil der Dielektrizitätskonstanten:

$$\epsilon' = n^2 + \frac{\epsilon_s - n^2}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_s - n^2}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau$$

wobei τ = Relaxationszeit

und ϵ_s = statische Dielektrizitätskonstante.

Eliminierung von ω führt zu:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + n^2}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - n^2}{2}\right)^2$$

Dies ist die Gleichung eines Kreises in der komplexen ϵ -Ebene mit dem Radius $(\epsilon_s - n^2)/2$ und dem Mittelpunkt auf der realen Achse bei $\epsilon' = (\epsilon_s + n^2)/2$, wie sie zuerst von K.S. Cole und R. H. Cole [J.Chem.Phys. **9** (1941), 341] hergeleitet wurde.

Aus dieser Beziehung folgt außerdem:

$$\omega\tau = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - n^2}$$

somit läßt sich τ aus den experimentellen Daten berechnen.

Die Absorption läßt sich über den dielektrischen Verlust-Winkel beschreiben:

$$\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'.$$

Der Dämpfungsfaktor einer transversalen elektromagnetischen Welle (TEM) ist:

$$\alpha = \frac{\lambda\omega^2}{4\pi}(\varepsilon'\mu'' + \varepsilon''\mu')$$

Der Phasenfaktor ist

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} = \omega \left[\frac{\varepsilon'\mu' - \varepsilon''\mu''}{2} \times \left\{ 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon'\mu'' + \varepsilon''\mu'}{\varepsilon'\mu' + \varepsilon''\mu''} \right)^2} \right\} \right]^{1/2}$$

Für Medien mit zu vernachlässigendem magnetischem Verlust ($\mu''=0$), erhält man somit für die Wellenlänge des Lichtes:

$$\lambda = \frac{1/v}{\left[(1/2)\varepsilon'\mu' \left\{ 1 + \sqrt{1 + \text{tg}^2\delta} \right\} \right]^{1/2}}$$

und für den Absorptionsindex κ gilt:

$$\kappa = \alpha/\beta = \left[\frac{\sqrt{1 + \text{tg}^2\delta} - 1}{\sqrt{1 + \text{tg}^2\delta} + 1} \right]^{1/2}$$

Diese Gleichung zeigt, daß es sinnvoll ist, 3 Grenzfälle zu betrachten:

$$\text{tg}^2\delta \ll 1 \qquad \text{tg}^2\delta \approx 1 \qquad \text{und} \qquad \text{tg}^2\delta \gg 1$$

$$\Rightarrow \quad \kappa = 0 \qquad \kappa = \sqrt{\frac{0.41}{2.41}} \approx 0.4 \qquad \text{und} \qquad \kappa = 1.$$

Die Dämpfung durch ein Dielektrikum wird oft über den Dämpfungsabstand $1/\alpha$ ausgedrückt. Über diesem Abstand nimmt die Feldstärke auf ein $1/e'$ tel = 0.368 des ursprünglichen Wertes ab.

Es wurde auf die Cole-Cole'sche Methode etwas ausführlicher eingegangen, weil sie die übliche Methode darstellt, bei Mikrowellenfrequenzen den Real- und den Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten zu ermitteln.

Parameterwerte im SI-System:

Lichtgeschwindigkeit:	$c_0 = 1/(\epsilon_0\mu_0)^{1/2} = 2.99792 \times 10^8$	[m/s]
Permeabilität des Vakuums:	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} = 1.257 \times 10^{-6}$	[Henry/m]
Permittivität des Vakuums:	$\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi} \times 10^{-9} = 8.854 \times 10^{-12}$	[Farad/m]
Intrinsische Impedanz des Vakuums:	$Z_0 = (\mu_0/\epsilon_0)^{1/2} = 120\pi = 376.6$	[Ohm]

Legende:

ϵ^*	$= \epsilon' - i\epsilon''$	komplexe Dielektrizitätskonstante
μ^*	$= \mu' - i\mu''$	komplexe Permeabilitätskonstante
ϵ_s		statische Dielektrizitätskonstante
ϵ_∞		Dielektrizitätskonstante bei optischen Frequenzen
n^*	$= n(1 - i\kappa)$	komplexe Brechzahl
n_{opt}		Brechzahl bei optischen Frequenzen $n_{opt} \equiv n_D$
n_D		Brechzahl bei 589 nm (Natrium D-Linie)
α		Dämpfungsfaktor der EM-Strahlung
β		Phasenfaktor der EM-Strahlung
γ	$= \alpha + i\beta$	Ausbreitungsfaktor der EM-Strahlung
ν		Frequenz der EM-Strahlung
ω	$= 2\pi\nu$	Kreisfrequenz der EM-Strahlung

Die zeitabhängige Schrödingergleichung

Herakleitos(540-488 v.Christus): $\pi\alpha\nu\tau\alpha \rho\epsilon\iota$: Alles fließt, Alles bewegt sich.

In der Messzelle bewegen sich die Moleküle, in den Molekülen bewegen sich die Kerne und die Elektronen.

Trotzdem gelangtes, die Moleküle in einem stationären Modell hineinzuzwingen und so die Moleküle in diesem Modell zu beschreiben.

Was wir als Molekülbrschreibung im weitesten Sinne verstehen, sind die Eigenwerte und Eigenfunktionen, ie als Lösung einer stationären Schrödingergleichung auftauchen.

Die Molekülspektroskopie ist eine physikalische Meßmethode, die für die Aufklärung molekularen Eigenschaften eingesetzt werden kann. Wir erhalten durch solche Messungen Information über die Zustände (eben Energieeigenwerte und Zustandswellenfunktionen).

Aber diese Messungen, die eine Wechselwirkung zwischen Elektromagnetischer Strahlung und Materie voraussetzen, provozieren eine Zustandsänderung des Systems. Ein Molekül wird dazu stimuliert, von einem Zustand in einen anderen zu wechseln – und dabei handelt es sich naturgemäß um einer zeitabhängigen Veränderung, für deren Beschreibung eine zeitabhängig Schrödingergleichung aufgestellt und gelöst werden muss.

Jetzt muss man aber einsehen, dass es gar nicht so leicht ist, eine zeitabhängige Schrödingergleichung zu lösen. Wir wollen deshalb einen Ansatz machen, wonach es leichter wird. Wir werden annehmen, dass das wesentlichste bei der Molekülbeschreibung im **zeitunabhängigen** Hamiltonoperator steckt, und dass wie den **zeitabhängigen** Term als kleine **Störung** auffassen können. Wenn dies zutrifft, können wir das Problem über eine zeitabhngige **Störungsrechnung** lösen – und so werden wir es tun.

Die zeitabhängige Schrödingergleichung, die gelöst werden soll, sieht folgendermaßen aus:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} \qquad \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}(t)$$

Wir machen jetzt den Ansatz, dass Ψ als Produktwellenfunktion aufgefasst werden kann, und zwar als Produkt aus einem ortsabhängigen und einem zeitabhängigen Teil (den Ort betrachten wir hier als eindimensional).

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot \varphi(t)$$

Wir fragen uns nun zuerst: Wie sieht die Wellenfunktion Ψ aus, wenn sie eine Lösung der Schrödingergleichung darstellt, in der der Hamiltonoperator zeitunabhängig sei:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \psi(x) \cdot \varphi(t) &= i\hbar \frac{\partial \psi(x) \cdot \varphi(t)}{\partial t} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \cdot \varphi(t) - V(x) \psi(x) \cdot \varphi(t) = i\hbar \psi(x) \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} \\ &= \frac{1}{\psi(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \cdot \psi(x) \right) = \frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} \end{aligned}$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung stehen nur **ortsabhängigen** Funktionen, auf der rechten nur **zeitabhängigen**. Wenn die beiden Seiten für jedes x und jedes t gleich sein sollen, müssen sie einer Konstante gleichen (ε):

$$f(x) = \varepsilon = g(t)$$

Zuerst wird die rechte Gleichung gelöst:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} &= \frac{\varphi(t) \cdot \varepsilon}{i\hbar} \Rightarrow \int_1^{\varphi} \frac{d\varphi(t)}{\varphi(t)} = -\int_0^t i\hbar \cdot \varepsilon dt = -i\hbar \varepsilon \int_0^t dt \\ \ln \varphi(t) &= -\frac{i\varepsilon}{\hbar} t; \quad \varphi(t) = e^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar} t} \end{aligned}$$

Somit kann man für Ψ schreiben:

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot e^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar} t}$$

Bevor wir die Störung betrachten, wollen wir das System nochmals vereinfachen, in dem wir annehmen, dass es aus nur 2 Zuständen besteht. Diese Vereinfachung macht das System leicht überschaubar ohne prinzipielle Einschränkungen zu verursachen.

$$\text{Zustand } v_\ell \quad \Psi_\ell(x,t) = \psi_\ell(x) \cdot e^{-\frac{i\varepsilon_\ell}{\hbar} t}$$

$$\text{Zustand } v_m \quad \Psi_m(x,t) = \psi_m(x) \cdot e^{-\frac{i\varepsilon_m}{\hbar} t}$$

Zu einem beliebigen Zeitpunkt wird das System sich dann in einem Zustand befinden, den wir allgemein als Linearkombination der stationären Zustände beschreiben können.

$$\Psi = a_\ell \Psi_\ell + a_m \Psi_m$$

Jetzt führen wir Störung ein. Zur Zeit $t = 0$ stören wir das System durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung.

Wir nehmen an, dass zur Zeit $t = 0$ $a_\ell(0) = 1$ und $a_m(0) = 0$, d.h. das System befindet sich im Zustand ℓ .

Wie sieht die Störung aus?

Wir werden hier von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ausgehen und brauchen deshalb (wenn wir uns auf die Z-Richtung konzentrieren) die elektrische Feldstärke in der Z-Richtung, E_Z und die sich ändernde Dipolkomponente des Systems in der Z-Richtung, μ_Z . Mit dieser Begrenzung auf die Z-Richtung können wir schreiben:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}' &= E_Z \cdot \mu_Z = 2E_Z^0 \cdot \cos(2\pi\nu t) \\ &= E_Z^0 (e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}) \mu_Z \end{aligned}$$

Der Gesamthamiltonoperator ist $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}'$ und die zeitabhängige Schrödingergleichung lautet:

$$\left(\hat{H}^0 + \hat{H}' \right) (a_\ell \Psi_\ell + a_m \Psi_m) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (a_\ell \Psi_\ell + a_m \Psi_m)$$

$$H^0(a_\ell \Psi_\ell + a_m \Psi_m) + \hat{H}'(a_\ell \Psi_\ell + a_m \Psi_m) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (a_\ell \Psi_\ell + a_m \Psi_m)$$

$$\begin{aligned} a_\ell(t) \hat{H}^0 \Psi_\ell(t) + a_m(t) \hat{H}^0 \Psi_m(t) + \hat{H}'(a_\ell \Psi_\ell + a_m \Psi_m) &= i\hbar \frac{\partial a_\ell(t)}{\partial t} \Psi_\ell + i\hbar a_\ell(t) \frac{\partial \Psi_\ell}{\partial t} \\ &+ i\hbar \frac{\partial a_m(t)}{\partial t} \Psi_m + i\hbar a_m(t) \frac{\partial \Psi_m}{\partial t} \end{aligned}$$

übrig bleibt

$$\hat{H}'(a_\ell(t) \Psi_\ell + a_m(t) \Psi_m) = i\hbar \frac{\partial a_\ell(t)}{\partial t} \Psi_\ell + i\hbar \frac{\partial a_m(t)}{\partial t} \Psi_m = i\hbar (\dot{a}_\ell \Psi_\ell + \dot{a}_m \Psi_m)$$

Multiplikation mit Ψ_m^* und anschließende Integration über den Konfigurationsraum (dz) führt zu:

$$i\hbar \int \Psi_m^* (\dot{a}_\ell(t) \Psi_\ell + \dot{a}_m(t) \Psi_m) d\tau = \int \Psi_m^* \hat{H}' (a_\ell(t) \Psi_\ell + a_m(t) \Psi_m) d\tau$$

$$[\text{orthonormalität}] \quad i\hbar \dot{a}_m(t) = a_\ell(t) \int \Psi_m^* \hat{H}' \Psi_\ell d\tau + a_m(t) \int \Psi_m^* \hat{H}' \Psi_m d\tau$$

$$\text{oder} \quad \dot{a}_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[a_\ell(t) \int \Psi_m^* \hat{H}' \Psi_\ell d\tau + a_m(t) \int \Psi_m^* \hat{H}' \Psi_m d\tau \right]$$

Aus diesem System von simultanen Differentialgleichungen können die Koeffizienten $a_m(t)$ ermittelt werden.

Für den gesuchten Übergang zwischen den Zuständen ℓ und m kann man schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{d a_m(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \int \Psi_m^* \hat{H}' \Psi_\ell d\tau \\ [\Psi = \psi(x)e^{-i\epsilon t/\hbar}] \Rightarrow &= -\frac{i}{\hbar} \int e^{i\epsilon_m t/\hbar} \psi_m^* E_Z^0 (e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t}) \mu_Z \psi_\ell e^{-i\epsilon_\ell t/\hbar} d\tau \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int \psi_m^* \mu_Z \psi_\ell d\tau \cdot E_Z^0 [e^{it(\epsilon_m - \epsilon_\ell + h\nu)/\hbar} + e^{it(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)/\hbar}] \\ a_m(t) &= -\frac{i}{\hbar} R_Z^{\ell m} E_Z^0 \left[\frac{e^{it(\epsilon_m - \epsilon_\ell + h\nu)/\hbar}}{i(\epsilon_m - \epsilon_\ell + h\nu)/\hbar} + \frac{e^{it(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)/\hbar}}{i(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)/\hbar} \right]_0^t \\ &= R_Z^{\ell m} E_Z^0 \left[\frac{1 - e^{it(\epsilon_m - \epsilon_\ell + h\nu)/\hbar}}{\epsilon_m - \epsilon_\ell + h\nu} + \frac{1 - e^{it(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)/\hbar}}{\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu} \right] \end{aligned}$$

Resonanzbedingung: $\nu = \nu_{\ell m} = (\epsilon_m - \epsilon_\ell)/\hbar$

Bei Emission spielt das erste Glied die entscheidende Rolle, bei Absorption das zweite.

Die Wahrscheinlichkeit, das Molekül im m 'ten Zustand zu finden, ist:

$$\begin{aligned} a_m^*(t)a_m(t) &= [R_Z^{\ell m} E_Z^0]^2 \left[\frac{1 - e^{-it(\epsilon_m - \epsilon_\ell + h\nu)/\hbar}}{\epsilon_m - \epsilon_\ell + h\nu} \cdot \frac{1 - e^{it(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)/\hbar}}{\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu} \right] \\ &= [R_Z^{\ell m} E_Z^0]^2 \frac{4 \sin^2(t(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)/2\hbar)}{(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)^2} \end{aligned}$$

Die Strahlung ist jedoch nie **streng** monochromatisch, d.h. man muss über einen Frequenzbereich mitteln (integrieren):

$$a_m^*(t)a_m(t) = 4[R_Z^{\ell m} E_Z^0]^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(t(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)/2\hbar)}{(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)^2} d\nu$$

Absorption um $\nu \pm d\nu$, aber mathematisch einfacher mit $\nu \pm \infty$ weil $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi$

Somit wird:

$$\begin{aligned} a_m^*(t)a_m(t) &= [R_Z^{\ell m} E_Z^0]^2 \frac{2\hbar}{Z\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(t(\epsilon_m - \epsilon_\ell - h\nu)/2\hbar)}{4\hbar^2} d\nu \frac{Z\hbar}{2\hbar} \\ &= \frac{4\pi(R_Z^{\ell m} E_Z^0)^2 t}{4\hbar^2} \end{aligned}$$

Einführung der Strahlungsdichte: $\rho(\nu) = (3/2\pi)(E_Z^0)^2$ führt zu:

$$a_m^*(t)a_m(t) = \frac{8\pi^3 \rho(\nu)(R_Z^{\ell m})^2 t}{3h^2}$$

und Berücksichtigung von allen drei Raumrichtungen führt schließlich zu:

$$a_m^*(t)a_m(t) = [(R_X^{\ell m})^2 + (R_Y^{\ell m})^2 + (R_Z^{\ell m})^2] \rho(\nu) = B_{\ell \rightarrow m} \rho(\nu)$$

wo zuletzt auch der Einsteinsche Absorptionskoeffizient für stimulierte Absorption, B , eingeführt wurde.

Die Intensität des $\ell \rightarrow m$ -Übergangs ist proportional zu der Wahrscheinlichkeit ein Molekül in dem m 'ten Zustand zu finden.

Um vorhersagen zu können, ob ein Übergang erlaubt ist oder nicht, muss man somit die Übergangsmomente $R_F^{\ell m}$ kennen, d.h. konkret:

$$|R_F^{\ell m}|^2 = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \hat{\mu} \psi_\ell d\tau \right|^2$$

Das Übergangsmoment muss von 0 verschieden sein.

Zum Glück müssen wir jedoch die ortsabhängigen Wellenfunktionen ψ_m nicht genau kennen und die oft schwierigen Integrationen gar nicht durchführen. Es reicht (in der Regel), wenn wir die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen und des Übergangsoperators kennen, dann können wir nämlich Auswahlregeln über gruppentheoretischen Betrachtungen herleiten.

Bei isolierten Molekülen (in der Gasphase) kann elektrische Dipolübergänge (Absorption oder Emission) nur stattfinden, wenn das Molekül von einem wohldefinierten Zustand in einen anderen wechselt. In Flüssigkeiten und Festkörpern gibt es oft externe Wechselwirkungen, die die Aussagekraft der Auswahlregeln etwas aufweichen, aber solche „extra“-Übergänge sind oft schwach gegenüber den erlaubten Übergängen und es lohnt sich daher durchaus mit den einfachen Modellen zu arbeiten.

Halten wir an der Z-Richtung des elektrischen Feldes fest, dann muss gelten:

$$\int \Psi^* \hat{\mu} \Psi d\tau \neq 0$$

damit ein Übergang erlaubt sein kann.

Dabei gibt ℓ den Ausgangs- und m den Endzustand an.

Das μ_Z setzt sich aus allen geladenen Teilchen des Moleküls zusammen (Kerne und Elektronen).

Wenn das Integral nicht verschwinden soll, muss das Produkt $\Psi^* \hat{\mu} \Psi$ dieselbe Symmetrie wie μ_Z haben, damit das Produkt aus allen diesen Faktoren **totalsymmetrisch** wird. Die Wellenfunktionen, die hier stehen, beinhalten selbstverständlich Information über die ro-vibronische Zustände, d.h. es stecken elektronische- Schwingungs- und Rotationseigenschaften drin. Um diese trennen zu können, macht man einen Produktansatz (Born-Oppenheimer-Näherung):

$$\Psi = \Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot} \cdot \Psi_{espin} \cdot \Psi_{kernspin}$$

Das gesamte Integral lautet dann:

$$\int (\psi'_{el} \cdot \psi'_{vib} \cdot \psi'_{rot} \cdot \psi'_{espin} \cdot \psi'_{kernspin}) \mu_Z (\psi''_{el} \cdot \psi''_{vib} \cdot \psi''_{rot} \cdot \psi''_{espin} \cdot \psi''_{kernspin}) d\tau$$

Weil der Dipoloperator unabhängig von den Spinkoordinaten ist, kann man schreiben:

$$\int \psi'_{el} \cdot \psi'_{vib} \cdot \psi'_{rot} \mu_Z \psi''_{el} \cdot \psi''_{vib} \cdot \psi''_{rot} d\tau \cdot \int \psi'_{espin} \cdot \psi'_{kernspin} \psi''_{espin} \cdot \psi''_{kernspin} d\tau$$

oder $\int \psi'_{espin} \psi''_{espin} d\tau \cdot \int \psi'_{kernspin} \psi''_{kernspin} d\tau \cdot \int \psi'_{el} \cdot \psi'_{vib} \cdot \psi'_{rot} \mu_Z \psi''_{el} \cdot \psi''_{vib} \cdot \psi''_{rot} d\tau$

Das Dipolmoment entlang der Z-Achse kann über die sogenannte Eulerwinkel mit den molekularen Dipolkomponenten verknüpft werden, die nur von den elektronischen und Schwingungskoordinaten abhängig sind:

$$\mu_Z = \Phi_{Zx} \mu_x + \Phi_{Zy} \mu_y + \Phi_{Zz} \mu_z$$

Danach kann das Integral über die Rotation abgetrennt werden :

$$\int \psi'_{espin} \psi''_{espin} d\tau \cdot \int \psi'_{kernspin} \psi''_{kernspin} d\tau \cdot \int \psi'_{el} \cdot \psi'_{vib} \mu_Z \psi''_{el} \cdot \psi''_{vib} d\tau \cdot \int \psi'_{rot} \psi''_{rot} d\tau$$

Als nächster Schritt wird über die elektronischen Koordinaten integriert:

$$\int \psi'_{vib} \psi'_{el} \mu_g \psi''_{el} \psi''_{vib} d\tau$$

$$\int \psi'_{vib} (\int \psi'_{el} \mu_g \psi''_{el} d\tau) \psi''_{vib} d\tau$$

$$\int \psi'_{vib} \mu_g(e', e'') \psi''_{vib} d\tau$$

Der Faktor $\mu_g(e', e'')$ wird von den Normalkoordinaten abhängen. Um diese Abhängigkeit zu beschreiben, führen wir eine Reihenentwicklung durch, die schon nach dem zweiten Glied abgebrochen wird (Vernachlässigung elektrischer Anharmonizität):

$$\mu_g(e', e'') = \mu_g^0(e', e'') + \sum_r \frac{\partial \mu_g(e', e'')}{\partial Q_r} Q_r + \frac{1}{2} \sum_{rs} \frac{\partial^2 \mu_g}{\partial Q_r \partial Q_s} Q_r Q_s + \dots$$

Schließlich kann das gesuchte Integral folgendermaßen geschrieben werden:

$$\int \psi'^*_{Kernspin} \psi''_{Kernspin} d\tau \int \psi'^*_{espin} \psi''_{espin} d\tau \cdot \left[\int \psi'^*_{vib} \psi''_{vib} d\tau \sum_g \psi'^*_{rot} \Phi_{Zg} \psi''_{rot} d\tau \cdot \mu_g^0(e', e'') + \sum_g \int \psi'^*_{rot} \Phi_{Zg} \psi''_{rot} d\tau \sum_r \psi'^*_{vib} Q_r \psi''_{vib} d\tau \left(\frac{\partial \mu_g(e', e'')}{\partial Q_r} \right)_0 \right]$$

Aus der Orthogonalität der Spinfunktionen geht sofort hervor:

	$\Delta I = 0$	Die Kernspins bleiben unverändert
und	$\Delta S = 0$	Die Elektronenspins bleiben unverändert
		Die Multiplizität ist konstant.
		Russell-Saunders-Kopplung.

Elektronische Übergänge:

Betrifft nur den ersten Term in den eckigen Klammern.

Das elektronische Übergangsmoment muss von 0 verschieden sein. Hier braucht man Charakterentafeln und man muss wissen, dass μ_g wie T_g und Φ_{Zg} wie R_g transformieren.

$$\int \psi'_{el} \mu_g \psi''_{el} d\tau \neq 0 \quad \Gamma_{\psi'} \times \Gamma_{\psi''} \times \Gamma_{\mu_g} = \Gamma_{T_g}$$

Im $\int \psi'_{vib} \psi''_{vib} d\tau$ - ein Überlappungsintegral - steckt der sogenannte Franck-Condon-Faktor.

Schwingungsübergänge (in einem unveränderten elektronischen Zustand):

Die Bedingungen für einen erlaubten Übergang sind zweierlei:

$$\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial Q_r} \right)_0 \neq 0 \quad \text{und} \quad \int \psi'^*_{vib} Q_r \psi''_{vib} d\tau \neq 0$$

In der harmonischen Näherung sind die Normalkoordinaten, Q_r Hermitesche Polynome und nur Fundamentalschwingungen ($v: 0 \rightarrow 1$) sind erlaubt.

$$\Gamma_{\psi'} \times \Gamma_{\psi''} \times \Gamma_{T_g} \supset \Gamma_{\text{Totalsymmetrisch}}$$

Bei Schwingungs-Rotationsübergängen kommt zusätzlich dazu:

$$\int \psi'_{rot} \Phi_{Zg} \psi''_{rot} d\tau \neq 0$$

Für symmetrische Kreisel:	$\Delta K = 0$	$(g = z)$	
	$\Delta K = \pm 1$	$(g = x, y)$	⊥

Reine Rotationsübergänge :

$$\mu_g^0 \cdot \int \psi'_{rot} \Phi_{Zg} \psi''_{rot} d\tau \neq 0$$

Mindestens eine Komponente des permanenten Dipolmomentes muss von 0 verschieden sein. Das Molekül muss polar sein.

Zur Berechnung der Intensitäten kommt zusätzlich zum Übergangsmoment die Entartung des Zustands (bei Rotationsspektren speziell Raumentartung und Spinstatistik) dazu. Die Entartung muss bei der Berechnung der Besetzungszahlen berücksichtigt werden.

Spektroskopie

Spektroskopie kann mit elektromagnetischen Strahlung aller Wellenlängen des Spektrums stattfinden. Ab und zu müssen die äußeren Bedingungen spezielle Forderungen erfüllen, aber zum größten Teil ist dies nicht der Fall.

Im Gebiet der Radio- und Mikrowellenfrequenzen finden – in externen Magnetfeldern – NMR- und ESR-Spektroskopie statt, im Gebiet der Mikrowellen und mm-Wellen, bzw. im FIR-Bereich finden – in der Gasphase – Rotationsübergänge statt, im Gebiet der mittleren und nahen Infrarot-Bereich finden Schwingungsübergänge statt – Fundamental- bzw.

Oberschwingungen und im sichtbaren und UV- (Vakuum-UV)-Bereich finden elektronische Übergänge statt.

$$v = c/\lambda; \quad \bar{\nu} = 1/\lambda = v/c \quad \begin{array}{l} 1 \text{ cm}^{-1} = 29.979 \text{ GHz} (= 1.986 \times 10^{-23} \text{ J}) \\ 1 \text{ eV} = 8065 \text{ cm}^{-1} (= 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}) \end{array}$$

In guter Näherung kann man die gesamte Anregungsenergie eines Moleküls als Summe der Einzelanregungen angeben. Es gilt somit (in der Born-Oppenheimer-Näherung)

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}; \quad \Psi = \Psi_{\text{el}} \cdot \Psi_{\text{vib}} \cdot \Psi_{\text{rot}}$$

Rotationspektroskopie

Die Rotationsenergien von Molekülen sind gequantelt, und sie können sich nur durch Aufnahme oder Abgabe von Energiequanten ändern. Die Rotationspektroskopie erlaubt deren Messung. Aus solchen Messungen erhält man Informationen über die Struktur von Molekülen. Die wesentlichsten Grundbegriffe lassen sich an Hand von den einfachsten, nämlich den zweiatomigen Molekülen erklären und verstehen. Entsprechend den Auswahlregeln für die Wechselwirkung von Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung können

Rotationspektren nur von polaren Molekülen beobachtet werden. Diese Auswahlregel für Dipolstrahlung ist anschaulich verständlich: Ein rotierendes polares Molekül erscheint für einem ortsfesten Beobachter (sprich elektrischer Feldvektor) als ein veränderliches Dipol. Deshalb ist die Rotation polarer Moleküle hinsichtlich der optischen Absorption **aktiv**, d.h. die Rotation führt zu Absorption elektromagnetischer Strahlung (bei Resonanz).

Als typisches Rotationspektrum eines zweiatomigen Moleküls sei hier das Spektrum von HCl gezeigt. Das Spektrum besteht aus einer größeren Anzahl fast äquidistanter Linien mit einem charakteristischen, temperaturabhängigen Intensitätsverlauf.

Dieses Spektrum lässt sich als das Spektrum eines **starrten Rotators** verstehen, d.h. ein rotierendes System bei dem die beiden Atome starr miteinander verbunden sind. Das sogenannte **Hantel-Modell**.

In der klassischen Mechanik berechnet man die Rotationsenergie eines solchen Rotators nach der Gleichung:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \Theta \omega^2 \quad [\text{Joule}]$$

Θ : Trägheitsmoment um die Rotationsachse \perp zur Molekülachse; ω : Winkelgeschwindigkeit.

$$\begin{aligned} \Theta &= m_1 R_1^2 + m_2 R_2^2 & [\text{allg.: } \Theta = \sum m_i R_i^2] \\ &= \mu R^2 \end{aligned}$$

mit μ : **die reduzierte Masse** = $(m_1 \cdot m_2)/(m_1 + m_2)$; R ist der Kernabstand = $R_1 + R_2$.

Es wurde aber schon erwähnt, dass die Rotationsenergie gequantelt ist. Zur Abschätzung dieser Quantelung, führt man zunächst den Drehimpuls ein (weil Winkelgeschwindigkeit kein quantenmechanisches Analogon besitzt):

$$L = \Theta \cdot \omega$$

Und postuliert als Quantenbedingung: $L = \pm n \cdot \hbar$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Diese Bedingung führt bei $n = 1$ zu:

$$\omega_{n=1} = L/\Theta = \hbar/(\mu R^2)$$

Setzt man für HCl den Abstand (aus kinetischen Messungen) $R = 1.28 \times 10^{-10}$ m ein, so erhält man (mit $\nu = \omega/2\pi$):

$$\begin{array}{l} \text{exp.:} \\ \nu_{n=1} = 6.28 \times 10^{11} \text{ Hz} \\ \nu_{n=1} = 6.25 \times 10^{11} \text{ Hz} \end{array} \quad = \quad \lambda = 0.47 \text{ nm} \quad = \quad \lambda = 0.48 \text{ nm}$$

Diese halbklassische Berechnung stimmt somit mit dem Experiment erstaunlich gut überein. Trotzdem stimmt die Rechnung nicht !

Die Rotationsenergie ist:

$$E_{\text{rot}}^{\text{kl}} = \frac{1}{2} \Theta \omega^2 = \frac{1}{2} \Theta (L/\Theta)^2 = \frac{1}{2} L^2/\Theta = L^2/2\Theta \neq n^2 \hbar^2/2\Theta$$

Am letzten "Gleichheitszeichen" versagt das halbklassische Modell: Der Erwartungswert für L^2 ist nicht $\hbar^2 n^2$ sondern $\hbar^2 n(n+1)$ und somit ist die quantenmechanische Rotationsenergie:

$$E_{\text{rot}}^{\text{q}} = n(n+1) \hbar^2/2\Theta$$

Die Quantenbedingung für L ist **nicht** $L = \pm n\hbar$ sondern $L = \pm \hbar(n(n+1))^{1/2}$

Bei der Molekülrotation wird die Rotationsquantenzahl üblicherweise nicht „n“ sondern „J“ genannt und die Energie eines Rotationszustandes lautet deshalb:

$$E_{\text{rot}}^{\text{q}} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad [\text{Joule}]$$

Führt man (wie üblich in der Spektroskopie) statt Energie den **Termwert** ein (Frequenz- oder Wellenzahleinheiten) erhält man:

$$\begin{array}{l} F^{\nu}(J) = \frac{E_{\text{rot}}}{h} = BJ(J+1) \quad [\text{MHz}] \\ \text{bzw.} \quad F^{\nu}(J) = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = \tilde{B}J(J+1) \quad [\text{cm}^{-1}] \end{array}$$

mit der Rotationskonstante B („Kehrwert“ zum Trägheitsmoment):

$$B = \frac{h}{8\pi^2\Theta} \quad [\text{MHz}] \quad \text{bzw.} \quad \tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2c\Theta} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Diese Rotationskonstante kann aus den Spektren abgeleitet werden, und weil in dieser Konstante das Trägheitsmoment steckt, erkennt man sofort die Bedeutung der Rotationspektroskopie für die molekulare Strukturbestimmung.

Zu jedem der Rotationszuständen gehören charakteristische Drehimpulseigenfunktionen, deren Quadrate die Wahrscheinlichkeit dafür angeben, dass die Drehimpulse in einem bestimmten Winkelbereich angetroffen werden können. Es zeigt sich, dass nur solche Winkel erlaubt sind, bei denen eine Projektion des Drehimpulses auf eine raumfeste Achse (Z-Achse) ein ganzes Vielfaches von \hbar ergibt.

Zu jedem Zustand mit der Quantenzahl J gehören somit $2J+1$ Funktionen mit der magnetischen Quantenzahl $M = J, J-1, J-2, \dots, 0, \dots, -J+1, -J$ (in \hbar -Einheiten). Im isotropen

Raum sind diese $2J+1$ Zustände jedoch entartet. Der starre Rotator wird somit von zwei Operatoren („Observablen“) charakterisiert:

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \hbar(J(J+1))^{1/2} \\ \text{und} \quad \mathbf{L}_z &= \hbar M \end{aligned}$$

Die Abstände zwischen benachbarten Energieniveaus

$$E(J+1) - E(J)$$

Nehmen mit J zu:

$$\nu_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1)$$

Das Spektrum besteht aus äquidistanten Linien (Abstand $2B$). Um das Spektrum zu erklären muss man die Auswahlregeln kennen:

Optisch erlaubt sind Übergänge mit $\Delta J = \pm 1$, d.h. Übergänge, bei denen sich der Drehimpuls um \hbar ändert. Diese Drehimpulsänderung entspricht dem Drehimpuls des Photons, das bei der Absorption sonst vernichtet worden wäre (Drehimpulserhaltungssatz).

Aber nicht nur die Lage (Frequenz) der Linien sondern auch deren relative Intensität muss verstanden werden. Die relative Intensität hängt hauptsächlich von der Besetzung der beteiligten Zustände bei der Messtemperatur T ab.

Die thermische Energie bei Raumtemperatur entspricht ungefähr $1/40$ eV bzw. 200 cm^{-1} ; sie ist also (abgesehen von H_2) groß gegen die Rotationskonstante und damit gegen den Energieunterschied der untersten Rotationsstufen. In thermischer Gleichgewicht sind deshalb bei Raumtemperatur viele Rotationszustände besetzt. Quantitativ gilt nach Boltzmann:

$$N_j = N_0 \cdot g_j \cdot e^{-\frac{E_j - E_0}{kT}} = N_0 \cdot (2J+1) \cdot e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}}$$

Die maximale Besetzung wird bei J_{\max} erreicht, wo die erste Ableitung Null ist:

$$J_{\max} \approx \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2}$$

Das „annähernd gleich“-Zeichen wurde verwendet, weil J_{\max} die nächstliegende ganze Zahl zum berechneten Wert ist, und weil das Übergangsmoment auch eine gewisse J -Abhängigkeit zeigt.

Ein komplettes Rotationsspektrum kann im Allgemeinen wegen des zu großen Frequenzbereiches nicht mit einem Gerät aufgenommen werden, weshalb einen genaueren Intensitätsvergleich oft sehr schwierig ist.

Werden die Rotationslinien mit großer Genauigkeit gemessen, stellt man fest, dass sie nicht exakt äquidistant sind. Die Abstände werden vielmehr mit zunehmender Quantenzahl J kleiner. Um dies zu verstehen, muss man die Starrheit der Bindung aufgeben und dafür annehmen, dass die Bindung mit zunehmender Rotationsenergie (zentrifugal-)gedehnt wird. Die Festigkeit der Bindung wird durch eine Federkonstante k beschrieben. Die rücktreibende Kraft ($k \cdot \Delta R$ nach Hooke) wirkt der Zentrifugalkraft ($\mu R \omega^2$) entgegen:

$$\mu R \omega^2 = k(R - R_e)$$

wobei R_e der Kernabstand in der Gleichgewichts- (Equilibriums-) Lage ist.
Für eine quantitative Beschreibung dieser Effekt soll die Ausgleichsrechnung „günstig“
erweitert werden:

$$\Delta R = R - R_e = \frac{\mu R \omega^2}{k} = \frac{\mu^2 R^4 \omega^2}{k \mu R^3} = \frac{(\Theta \omega)^2}{k \mu R^3} = \frac{L^2}{k \mu R^3}$$

Zu der kinetischen Rotationsenergie $E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2\mu R^2}$ gesellt sich eine zentrifugalbedingte

potentielle Energie $E_{\text{rot}} = \frac{k}{2}(\Delta R)^2$ und somit wird die gesamte Rotationsenergie:

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2\mu R^2} - \frac{L^4}{2k\mu^2 R^6}$$

Wird der Erwartungswert für L^2 aus der Quantenmechanik übernommen, entsteht aus dem
klassischen Ausdruck:

$$E_{\text{rot}}^q = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) - \frac{\hbar^4}{2k\mu R^6} J^2(J+1)^2$$

d.h. für die Rotationsterme:

$$F_J = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = B \cdot J \cdot (J+1) - D \cdot J^2 \cdot (J+1)^2$$

mit $B = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2 hc} = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta}$ und $D = \frac{\hbar^4}{2k\mu R^6 hc} = \frac{h^3}{32\pi^4 hc \Theta^2 R^2}$

Setzt man hier Zahlenwerte ein, sieht man, dass D um 3-4 Größenordnungen kleiner ist als B.
Der Dehnungsterm ist daher für kleine J vernachlässigbar klein. Eine Messung von D liefert
übrigens auch einen Wert für k und damit über:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

einen Wert für die Schwingungswellenzahl (aus einer sonst reinen rotationsspektroskopischen
Untersuchung).

Die Schwingungswellenzahl lässt sich jedoch auch direkt aus B und D berechnen:

$$\tilde{\nu}^2 = \frac{4 \cdot B^3}{D} = \frac{4 \cdot h^3}{8^3 \pi^6 c^3 \Theta^3} \cdot \frac{32\pi^4 kc \Theta^2 R^2}{h^3} = \frac{k \cdot R^2}{16\pi^2 c^2 \Theta} = \left(\frac{1}{2\pi c} \right)^2 \frac{k}{\mu}$$

Mehratomige Moleküle

Zur Beschreibung der Rotation eines mehratomigen Moleküls braucht man im Allgemeinen **drei** Trägheitsmomente, Θ_A , Θ_B und Θ_C um die Hauptachsen a, b und c. Diese sind drei zueinander senkrechtstehenden Achsen um die das Trägheitsmoment maximale oder minimale Werte annimmt. Wenn ein Molekül eine Symmetrieachse besitzt, C_n ($n \geq 3$), dann ist diese Achse eine Hauptachse.

Für ein mehratomiges Molekül lautet die kinetische Energie der Rotation:

$$E_{\text{rot}} = \frac{L_x^2}{2\Theta_x} + \frac{L_y^2}{2\Theta_y} + \frac{L_z^2}{2\Theta_z} \quad \text{mit} \quad L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = L^2$$

Im allgemeinen Fall, dem asymmetrischen Kreisel-Molekül, sind alle Hauptträgheitsmomente voneinander verschieden. Ein Beispiel dafür wäre das Wassermolekül (H_2O). Für solche Moleküle lassen sich die Berechnung von Eigenwerten und Eigenfunktionen jedoch nicht auf geschlossenen Form bringen. Man kann die **Energie-Matrix** in einer Symmetrischen-Kreisel-Basis aufstellen, aber diese Matrix ist nicht diagonal und muss folglich diagonalisiert werden. Dieser Fall soll hier jedoch nicht weiter behandelt werden.

Einfacher ist es (wie schon angedeutet) bei den symmetrischen Kreisel-Molekülen. Darunter versteht man Moleküle, bei denen 2 Trägheitsmomente gleich sind. Beispiele: CH_3Cl , C_6H_6 , NH_3 . In einem solchen Fall ergibt sich, wie bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung des linearen Kreisels, Lösungen entsprechend:

$$L = \hbar \sqrt{J(J+1)}$$

Im Molekül ist jetzt eine Vorzugsrichtung festgelegt (entlang der Hauptsymmetrieachse) und es gibt eine **zweite** Quantisierungsbedingung für die Komponente des Drehimpulses bezüglich dieser Achse: $L_x = K\hbar$.

Die hier eingeführte Quantenzahl, K kann folgende Werte annehmen: $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ und ist auf die **Molekülachse** bezogen (anders als die Projektionsquantenzahl M, die immer gegeben ist, die auf einer raumfesten Achse bezogen wird).

Für den symmetrischen Kreisel lautet die Rotationsenergie:

$$E_{\text{rot}} = hcB \cdot J(J+1) + hcX \cdot K^2$$

\uparrow
 $X = A - B$ für den prolaten Kreisel
 $X = C - B$ für den oblaten Kreisel

Insgesamt ist das Spektrum eines symmetrischen Kreisels dem eines linearen Kreisels sehr ähnlich, weil die Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1$ und $\Delta K = 0$ lauten. Wegen der Zentrifugalverzerrung (D_J , D_{JK} und D_K) spalten die einzelnen Übergänge jedoch in K-Komponenten auf.

Es gibt (wegen K) einen **linearen** Starkeffekt.

Der Ramaneffekt

Wie schon gesehen, kann Licht von Molekülen absorbiert oder emittiert werden, wenn die Resonanzbedingung $\Delta E = h\nu$ erfüllt ist (und die Auswahlregeln befolgt werden).

Daneben kann aber Licht aller Wellenlängen **gestreut** werden. Die aus der klassischen Optik bekannte **elastische Rayleigh-Streuung** wird damit erklärt, dass der E-Vektor des EM-Feldes an den Hüllenelektronen im Molekül angreift und ein induziertes dipolmoment $\underline{p}_{\text{ind}} = \alpha \underline{E}$

erzeugt, das mit der Frequenz des Lichtes oszilliert und nun seinerseits als Herzscher Dipoloszillator Licht mit der delben Frequenz ausstrahlt. Dieses Streulicht ist mit dem erzeugenden Lichtfeld kohärent.

Raman beobachtete 1928 im gestreuten Licht auch spektral verschobenen Linien. Der Frequenzabstand zur Frequenz des Primärlichtes entsprch Schwingungsfrequenzen (es kann aber genau so gut Rotationsfrequenzen sein) der streuenden Moleküle.

Das Raman-gestreute Licht ist im Gegensatz zur Rayleigh-Streuung mit dem Primärlicht nicht kohärent.

Man beobachtet Frequenzverschiebung zu kleiner Energie (Stokes) und solche zu höherer Energie (Anti-Stokes). Die Frequenz**verschiebung** ist unabhängig von der Frequenz des Primärlichtes.

Es gibt **Schwingungs-** und **Rotations-Ramanspektroskopie**. Die Methode (und das Gerät) ist identisch. Konzentrieren wir uns hier auf die Rotationsramenspektroskopie, obwohl die Ramanmethode sehr viel häufiger für die Schwingungsspektroskopie eingesetzt wird.

Die Polarisierbarkeit eines nicht kugelsymmetrischen Moleküls ist anisotrop und muss als Tensor mit den Hauptpolarisierbarkeiten $\alpha_{||}$ und α_{\perp} beschrieben werden, wenn $||$ und \perp die lange und die kurze Achse des Polarisierbarkeitstensors, d.h. meistens die Figurenachse und eine Richtung senkrecht dazu, bedeuten.

Die Rotation eines Moleküls führt zu einer periodischen Modulation des im E-Feld des Primärlichtes induzierten Dipolmomentes und damit zu einer Modulation der Frequenz der Streustrahlung. Die Frequenzmodulation erfolgt mit $2\nu_{rot}$, weil bereits nach einer Drehung des Moleküls um 180° die gleiche Polarisierbarkeit vorliegt wie zu Beginn, wegen der Tensorsymmetrie (D_{2h}). Dies kann ein einfacher Schauversuch verdeutlichen:

Das Licht einer mit 50 Hz betriebenen Lampe wird an einem Hantel-Modell von zwei weissen Kugeln reflektiert, die um eine Achse senkrecht zu ihrer Verbindungslinie drehbar angeordnet sind (lineares Hantelmodell). Das reflektierte Licht enthält dann außer der unverschobenen Komponente mit 50 Hz zwei Seitenbänder bei den Wechselfrequenzen ($50 \pm 2\nu_{rot}$) Hz. Dies kann mit einem einfachen Frequenzmesser gezeigt werden. Mit diesem klassischen Modell erhält man eine zumindest qualitativ weitgehend befriedigende Erklärung des Rotationsramaneffektes. Er wird grundsätzlich durch die Differenz $\alpha_{||} - \alpha_{\perp}$, d.h. durch die Anisotropie der Polarisierbarkeit bestimmt.

Diese Anisotropie ist für alle zweiatomigen Moleküle gegeben – auch für homonukleare, d.h. unpolare Moleküle, weil die Elektronendichteverteilung in der Bindungsachse anders ist als in einer Ebene senkrecht dazu.

Die klassische Erklärung für das Auftreten der doppelten Rotationsfrequenz findet sich quantenmechanisch wieder in den Auswahlregeln: $\Delta J = 0, \pm 2$, die einen Zwei-Photonen-Prozess entsprechen.

Die Ramanverschiebung der Rotationslinien gegenüber der Frequenz des Primärlichtes ist somit:

$$\Delta \tilde{\nu} = \pm B \cdot [(J + 2)(J + 3) - J(J + 1)] = \pm B[4J + 6] \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Die absolute Wellenzahl des Ramangestreuten Lichtes ist dann:

$$\tilde{\nu}_{abs} = \tilde{\nu}_{prim} \pm \tilde{\nu}_{rot}$$

Bei einem Übergang mit $\Delta J = +2$ wird das Molekül durch den Streuprozess in einem höheren Rotationszustand gebracht. Die Wellenzahl des gestreuten Lichtes ist deshalb kleiner als die des Primärlichtes, $\tilde{\nu}_p$ (Rotverschiebung). Die Stokes-Linien erscheinen auf der

niederfrequenten Seite des Primärlichtes. Für die ($\Delta J = -2$) Anti-Stokes-Linien gilt das Umgekehrte (Blauverschiebung).

Die erste Stokes-Linie $J: 0 \rightarrow 2$ befindet sich im Abstand $6B$ vom $\tilde{\nu}_p$ (Rayleigh-Linie), dann folgen weiteren Linien im Abstand von jeweils $4B$.

Die Intensitätsverteilung im Rotationsramanspektrum ist wie im Absorptionsspektrum durch die thermische Besetzung und durch die Entartung der J-Terme gegeben. Bei Molekülen mit äquivalenten Kernen kommt jedoch einen Spin-statistischen Teil dazu.

Rotationramanspektren von	lin. Kreiseln	symmetrischen Kreiseln
	O Q S	O P Q R S

Die Ramanspektroskopie ist somit eine zweite Methode zur Messung von Rotations- bzw. Schwingungsspektren.

Was sind die Unterschiede gegenüber der Absorptionsspektroskopie?

Man kann durch die Wahl des Primärlichtes den Frequenzbereich von Mikrowellen- bzw. IR-Bereich auf den visuellen Bereich verlegen.

Es gibt optisch **nicht-aktive** Schwingungen oder Rotationen, die **Raman-aktiv** sind. So können z.B. H_2 und N_2 nur mit Hilfe der Ramanspektroskopie untersucht werden.

Aus Polarisationsmessungen erhält man Informationen über die Symmetrie eines Moleküls und dessen Schwingungen.

Beim Ramaneffekt bleibt die Parität eines Zustandes erhalten (2-Photonen-Prozess).

Die Intensität der Ramanstreuung ist von der Frequenz des Primärlichtes abhängig, $\sim \nu^4$.

Spinstatistik

Im Rotations- bzw. Rotations-Schwingungsspektrum homonuklearer zweiatomiger Moleküle (allgemein in Molekülen mit äquivalenten Kernen) beobachtet man charakteristische Intensitätsunterschiede der Linien, die zu Zuständen mit geraden Rotationsquantenzahlen gehören, verglichen mit Rotationsübergängen aus Zuständen mit ungeraden Rotationsquantenzahlen. Bei den beobachteten Intensitätswechsel (der selbstverständlich nicht nur bei Ramanlinien sondern auch bei IR- (MW-) Absorptionslinien auftritt) handelt es sich um Einflüsse der Kernspins auf die Statistik (Entartungsgrad) also auf die Besetzungsverhältnisse unterschiedlicher Zustände.

Dies hängt mit dem Pauli-Prinzip zusammen **Fermi-ionen** (halbzahligen Spins) **antisymmetrisch** gegenüber einer Permutation (äquivalenter Kerne) sein muss, während bei **Bosonen** (mit ganzzahligen Spins) die Gesamtwellenfunktion **symmetrisch** ist.

Betrachten wir als Beispiel das H_2 -Molekül. Die äquivalenten Kerne sind Fermiionen ($s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$ - in \hbar -Einheiten). Die Spins beider Protonen können entweder parallel oder antiparallel stehen.

Parallel: Gesamtspin, $I = 1$ ($\alpha\alpha$, $\beta\beta$). Die Spinwellenfunktion ist in diesem Fall symmetrisch gegen Vertauschung (Permutation) der Protonen. Dieses Wasserstoffmolekül wird **Ortho-Wasserstoff** genannt, o- H_2 .

Antiparallel: Gesamtspin, $I = 0$ ($\alpha\beta$, $\beta\alpha$). Diese beiden Zustände sind entartet, weshalb beide Zustände gleichzeitig (Linearkombinationen) behandelt werden müssen. Die mögliche Linearkombinationen sind $\phi_s = (\alpha\beta + \beta\alpha)$ und $\phi_a = (\alpha\beta - \beta\alpha)$.

Insgesamt gibt es somit 3 symmetrische und 1 antisymmetrische Spinfunktionen.

Die Gesamtwellenfunktion setzt sich aus

$$\Psi = \Psi_{el} \Psi_{vib} \Psi_{rot} \Psi_{spin}$$

zusammen und muss (weil H ein Fermion ist) antisymmetrisch sein.
Die Symmetrie der Teilfunktionen ist wie folgt:

ψ_{el} (bei gepaarten Elektronen)	symmetrische
ψ_{vib} (im Schwingungsgrundzustand)	symmetrisch
ψ_{rot} (für gerade J-Quantenzahlen)	symmetrisch
(für ungerade Quantenzahlen)	antisymmetrisch
Ψ muss	antisymmetrisch sein.

Somit muss für J gerade die antisymmetrische Spinfunktion ψ_{spin} verwendet werden (Gewichtung 1), während für J ungerade, die symmetrische Spinfunktion Verwendung findet (Gewichtung 3).

Zwischen ortho- und para-Wasserstoff gilt ein ziemlich strenges Übergangsverbot. Somit stellt sich normalerweise ein thermisches Gleichgewicht zwischen beiden Formen ein. Wasserstoff ist eine Mischung aus p-H₂ und o-H₂. das Intensitätsverhältnis ist 1:3.

Schwingungsspektroskopie

Um das Jahr 60 vor Christus schrieb Lukret (in Rom):

Fortisan et rosae sol alte lampade luceus
Possideat multum caicis fervoribus ignem
Circum se, qui sit fulgore notabus
Aestifer ut tantum radorum exaugeat ictum.

Es kann sein, dass die Sonne, die daoben als
rötliche Lampe scheint, umgeben ist von vielem
Feuer und unsichtbarer Hitze.
Es kann sein, dass das Feuer von Strahlung
begleitet wird, die die Leistung der Lichtstrahlen verstärkt.

Abgesehen von diesem Zitat, müssen wir bis zum Siebzehnten Jahrhundert warten, bevor die infrarote Strahlung als solche wahrgenommen wurde, als 1686 Mariotte bemerkte, dass die Hitze, die im Brennpunkt eines konkaven Metallspiegels entstand, zurückging als eine Glasscheibe in den Strahlengang geschoben wurde. Einen gewissen Zusammenhang zwischen Licht und Wärmestrahlung wa somit erkannt worden.

Richtig erfasst wird dieser Zusammenhang jedoch erst März 1800 in Slough (England) von Friedrich William Herschel (ein Musiker aus Hannover, der 1757 nach England emigrierte).

In England wurde der Musiker Astronom und fing an eigene Teleskope zu bauen.

Mit seinem Sohn John baute er ein großes Spiegelteleskop, und weil Spiegelteleskope viel mehr IR-Strahlung durchlassen als Linsenteleskope, wurde es bei der Beobachtung von Merkur über die Sonnenscheibe doch **sehr** unangenehm. Deswegen führte er im Jahr 1800 diesen Versuch durch:

Ein Sonnenspektrum, durch ein Glasprisma dispergiert wurde auf eine Tischplatte projiziert – und die Temperatur in den jeweiligen Farbbereichen mit Quecksilberthermometern (mit geschwärzten Glaskugeln – high tech) gemessen und mit einem „standard“ ganz außerhalb des Lichtfeldes gemessen.

Im violetten Bereich zeigte das Thermometer 2° mehr als die Kontrolle – im roten Bereich wr der Unterschied jedoch schon 7°. Ein Teil von Herschels Genie zeigte sich nun (geleitet von dem schmerzenden Auge bei den Merkur-Beobachtungen) als er das Thermometer dorthin schob, wo der rote Bereich schon zu ende war – und hier notierte er einen Temperaturanstieg

gegenüber dem roten Bereich von weiteren 2° C, was er korrekterweise als Beweis für Wärmestrahlung sah, die weniger als das rote Licht dispergiert wurde.

So wurde die Nah-Infrarot-Strahlung zum ersten Mal wahrgenommen. In April, Mai und November wurde diese Beobachtungen in the Royal Societa in London vorgetragen (das letzte Manuskript umfasste mehr als 100 Seiten). Hier wurde unter Anderem Versuche mit verschiedenen Farbfiltern beschrieben. Die erste Arbeit zeigte sogar das allererste IR-Emissionsspektrum das je aufgenommen wurde: Die spektrale Verteilung der Sonnenstrahlung.

Herschel spekulierte auch über die Natur der Wärmestrahlung nach. Er konnte nicht glauben, dass diese Strahlung mit Licht etwas gemeinsam hatte. Er basierte seinen Gedankengang auf physiologischen Argumente.

It does not appear that nature is in the habit of using the same mechanism with any two of our senses; witness the vibrations of air that make sound; the effluvia that occasion smells; the particles that produce taste; the resistance of repulsive powers that effect the touch: all these are evidently suited to their respective organs of sense. Are we here, on the contrary, to suppose that the same mechanism should be the cause of such different sensations as the delicate perception of vision an the very grossest of all affections, which are common to the coarsest parts of our bodies when exposed to heat?

Diese Diskussion wurde Jahrelang weitergeführt bis schließlich Ampeère 1832 eine Einheitstheorie aufstellte. Hitze **ist** elektromagnetische Strahlung.

Aber schauen wir mal die Temperaturkurve an – macht es einen Sinn, dass die intensivste Strahlung im NIR-Bereich erscheint – sollten wir nicht eher (mit Darwin) erwarten, dass das Maximum im sichtbaren Bereich läge – wo auch z.B. die Photosynthese der Pflanzen stattfindet?

Das Problem ist die Wellenlängeskala, die nicht linear ist. Violette Licht wird am stärksten gebrochen, rotes Licht am wenigsten. Dies bedeutet, dass bei einem linearen Skala die Strahlungsdichte „rot“- bis „NIR“-verschoben erscheint. Wenn die Größe der λ -Einheiten berücksichtigt wird, erscheint das Intensitätsmaximum (die größte Energiedichte des Sonnenlichtes) im sichtbaren Bereich. Dieser Tatsache war Herschel nicht bekannt – und dieser Fehler wird heute immer noch oft bei der Diskussion des Treibhauseffektes wiederholt. Aber nun zu Schwingungsspektroskopie.

Anders als Atome haben Moleküle innere Freiheitsgrade. Sie können zu Schwingungen angeregt werden. Die Spektroskopie dieser Schwingungen liefert Auskunft über Struktur und Bindungsstärken in Molekülen.

Man kann sich leicht und anschaulich klar machen, in welchem Spektrlbereich Molekülschwingungen liegen. Das möge eine einfache Abschätzung für das HCl-Molekül zeigen. Wir nehmen an, im HCl-Molekül seien die Ionen H^+ und Cl^- durch ihre elektrische Anziehung nach dem Coulombgesetz im Gleichgewichtsabstand R_e aneinander gebunden. Wenn wir den Abstand auf R dehnen, erzeugen wir eine rüchtreibende Kraft, F_R von der Größe:

$$F_R = -k(R - R_e).$$

Der Index e steht für **Equilibriums-Gleichgewicht**.

Für dieses Modell können wir die Kraftkonstante ausrechnen. Es gilt nämlich bei der Annahme einer reinen Coulomb-Kraft:

$$k = \frac{dF}{dR} = \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R_e^3}$$

Mit dem gemessenen Gleichgewichtsabstand $R_e = 1.28 \times 10^{-10}$ m wird $k = 220$ N/m. Die Eigenfrequenz dieses Federmodells beträgt $\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ [s⁻¹], wobei μ die reduzierte Masse darstellt. Dies ist die klassische Oszillatorfrequenz. Daraus ergibt sich:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 5.85 \times 10^{13} \text{ Hz} \quad \text{bzw.} \quad \lambda = 5.12 \text{ } \mu\text{m.}$$

Die für HCl tatsächlich gemessenen Werte, nämlich $k = 516$ N/m bzw. $\lambda = 3.5$ μm sind von der gleichen Größenordnung dieses stark vereinfachten Modells.

Hätten wir das HCl-Spektrum bei geringer Auflösung aufgenommen, wäre es als eine Bande erschienen, aber bei der Auflösung, die heutzutage üblich ist, erkennt man deutlich eine Struktur, die z.T. wie ein Rotationsspektrum aussieht, und man redet deshalb von **Rotations-Schwingungs-Spektren**.

Schwingungsspektren freier Moleküle ohne Rotationsstruktur gibt es nicht. Allerdings tritt die Rotationsstruktur nicht in Erscheinung, wenn die spektrale Auflösung nicht ausreicht oder wenn, wie in kondensierter Phase, Wechselwirkung mit gleichen oder anderen Molekülen die Linien so stark verbreitern, dass verbreiterte Schwingungsbanden ohne aufgelöste Rotationsstruktur entstehen.

Zunächst lassen wir die Rotationsfeinstruktur bei der Diskussion unberücksichtigt und behandeln nur die reine Schwingung. Die Energieniveaus der Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls berechnen wir wie diejenigen eines harmonischen Oszillators mit der Federkonstanten k entlang der Verbindungslinie zwischen den Kernen. Das potential der Bindung wird also als Parabelpotential aufgefasst:

$$V = (k/2)(R - R_e)^2$$

Die quantenmechanische Berechnung ergibt für die mögliche Energieniveaus:

$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega(v + 1/2) \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad [\text{Joule}]$$

Darin ist ω die klassische **Oszillatorkreisfrequenz**. Die niedrigste Energie ($v = 0$) ist die sogenannte Nullpunktsenergie: $E_{\text{vib}}^0 = \hbar\omega/2$. Die Schwingung lässt sich somit nicht „ausfrieren“.

Wenn man von den Energieniveaus zu **Termen** (gemessen in cm^{-1}) übergeht, muss man die Energiewerte durch $h \cdot c$ teilen. Dies ist in der Schwingungsspektroskopie üblich, und man bezeichnet die Schwingungsterme mit dem Symbol G_v :

$$G_v = \frac{E_{\text{vib}}}{hc} = \tilde{\nu} \cdot (v + 1/2) \quad [\text{cm}^{-1}]$$

wobei die „Schlange“ angibt, dass der Schwingungsterm in Wellenzahlen angegeben wird. Mit v haben wir eine neue Quantenzahl eingeführt. Sie misst die Quantisierung der Schwingungen. Mit zunehmender Quantenzahl $v = 1, 2, 3, \dots$ werden Schwingungszustände mit höherer Energie bezeichnet.

Für CO können wir diese Terme in Relation zu den elektronischen Termen einerseits und den Rotationsterme andererseits in Relation bringen.

Für $v = 0$ ergibt sich die klassisch nicht verständliche Nullpunktsenergie ($\hbar\omega/2$). Ihre Existenz folgt aber aus der Unschärferelation für Ort und Impuls. Selbst im niedrigsten Schwingungsniveau ist die Schwingungsenergie also nicht Null. Die Schwingungsfrequenz ist, wie schon gesehen:

$$\nu_e = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [s^{-1} = \text{Hz}]$$

Hierbei ist es wichtig festzuhalten, daß die Schwingungsfrequenzen von der **reduzierten** Masse des Moleküls abhängen. Bei Molekülen aus Partnern sehr ungleicher Masse, $m_1 \gg m_2$ ist μ nicht sehr verschieden von m_2 , also die geringste Masse. Beim HCl ist somit $\mu \sim m_H$. Das ist anschaulich verständlich, denn in einem solchen Molekül bewegt sich fast nur die leichte Masse m_2 , indem sie fast wie gegen eine feste Wand schwingt. Bei einem Molekül, wo die Massen ungefähr gleich sind, ist μ dagegen ungefähr gleich die Hälfte der mittleren Masse. Beim CO ist somit $\mu \sim \frac{(m_C + m_O)/2}{2}$.

Auch dies ist anschaulich verständlich, weil jedes Atom ungefähr die Hälfte zur Schwingung beiträgt.

Aus der Quantenmechanik kann man eine Auswahlregel für optische Übergänge (Anregung durch elektromagnetische Strahlung) ermitteln: Nur solche Übergänge sind erlaubt, bei denen sich die Schwingungsquantenzahl um Eins ändert, also

$$\Delta v = \pm 1$$

Im Spektrum erwarten wir wegen der Äquidistanz der Energieniveaus dann nur eine Linie mit der Quantenenergie

$$E_{v+1} - E_v = h\nu$$

bzw. $G_{v+1} - G_v = \tilde{\nu}_e$

Als allgemeine Auswahlregel für das Auftreten von Schwingungsspektren gilt, wie bei der Rotation, dass vom elektrischen Feldvektor aus gesehen, dass mit der Bewegung des Moleküls ein Dipolmoment verbunden sein muss, das sich bei dem entsprechenden Übergang ändert. Dies ist die Auswahlregel für Dipolstrahlung.

Hier soll nur das **elektrische** Dipolmoment betrachtet werden, weil die entsprechende Wechselwirkung mit einem magnetischen Dipolmoment zu Spektren führt, die um Größenordnungen schwächer sind.

Bei der Rotation haben wir schon gesehen, dass die Dipolkomponente entlang des elektrischen Feldvektors der elektromagnetischen Strahlung μ_z über einen Richtungskosinus in Verbindung mit einer Komponente des molekularen Dipolmoments gebracht werden kann, wobei das Übergangsmoment lautet:

$$R_{fi} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \int \psi_{vib'}^* Q \psi_{vib} d\tau$$

Wie schon angedeutet gibt es aber eine elektrische **Anharmonizität**. Dazu folgende Überlegung: Wie groß wäre das Dipolmoment eines zweiatomigen, heteronuklearen Moleküls (z.B. HCl) wenn beide Kerne aufeinander lägen? Die Antwort ist: 0. Wie groß wäre das

Dipolmoment dann, wenn beide Kerne unendlich voneinander entfernt wären? Die Antwort ist wieder 0. Aber irgendwo dazwischen muss das Dipolmoment ja von Null verschieden sein. Die beschreibende Kurve muss daher zwischen den beiden Nullpunkten ein Maximum besitzen:

Die Frage ist, wie gut sich diese Kurve am Gleichgewichtsabstand (R_e) durch eine Gerade (ihre Steigung) annähern lässt.

Außerdem muss in Betracht gezogen werden, dass die Kurve am R_e gerade ihr Maximum haben kann. An dieser Stelle ist die Steigung Null und obwohl der Übergang formal erlaubt ist, wird er im Spektrum nicht erscheinen.

Aber auch die Potentialkurve weist (mechanische) Anharmonizität auf. Das wirkliche Potential muss, wie man sich leicht überlegt, unsymmetrisch bezüglich des Gleichgewichtsabstandes (R_e) sein: Verkleinerung des Atomabstandes gegenüber R_e führt nämlich zu vermehrter Abstoßung, da zu dem anziehenden Coulomb-Potential ein abstoßendes Potential kurzer Reichweite hinzukommt, das ein gegenseitiges Durchdringen der Atome verhindert und einen stabilen Gleichgewichtsabstand bewirkt. Die Potentialkurve wird deshalb für $R < R_e$ steiler. Andererseits führt Vergrößerung des Atomabstandes zu Bindungslockerung und schließlich zu Dissoziation. In diesem Bereich, also für $R > R_e$ wird die Potentialkurve flacher. Eine realistische Potentialkurve (realistischer als ein Parabel) zeigt diese Abbildung:

Allgemein kann man das Potential über das quadratische Glied hinaus weiterentwickeln:

$$V = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + (1/6) \left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q^3}\right)_0 Q^3 + (1/24) \left(\frac{\partial^4 V}{\partial Q^4}\right)_0 Q^4 +$$

Aber häufig verwendet man einen empirischen Ansatz, der mit der Erfahrung gut übereinstimmt – und mit dem die Schwingungs-Schrödinger-Gleichung geschlossen lösbar ist – das sogenannte Morsepotential:

$$V = D_e [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2$$

Hier ist D_e die Dissoziationsenergie und a eine für das betreffende Molekül spezifische Größe:

$$a = \left(\frac{\mu}{2D_e}\right)^{1/2} \tilde{\nu}_e \quad [\text{cm}^{-1}]$$

in die die reduzierte Masse und die Schwingungswellenzahl des harmonischen Oszillators eingehen. Die Größe a enthält also die Wellenzahl, die dem harmonischen Oszillator entspräche. Ferner sind natürlich auch die Dissoziationsenergie und die reduzierte Masse molekulspezifische Größen.

In der Nähe des Minimums ist die Abweichung der Morsekurve vom Parabelpotential tatsächlich klein und der harmonische Oszillator ist in diesem Bereich eine gute Näherung. Für $R = R_e$ ist $V = 0$, für $R \rightarrow \infty$ wird $V = D_e$.

Löst man also die Schrödinger-Gleichung des anharmonischen Oszillators, kommt man zu den Energietermen des anharmonischen Oszillators. Sie lauten:

$$E_v = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

bzw.
$$G_v = \tilde{\nu}_e(v + \frac{1}{2}) - x_e \tilde{\nu}_e(v + \frac{1}{2})^2$$

x_e ist eine sogenannte Anharmonizitätskonstante, die sich durch den folgenden Ausdruck definieren lässt:

$$x_e = \frac{\hbar \omega_e}{4D_e}$$

x_e ist immer positiv und typischerweise von der Größenordnung 0.01.

Die Bedeutung von ω_e ergibt sich aus dem Vergleich der anharmonischen Terme mit den harmonischen:

$$E_v^{\text{anh}} = \hbar \omega_e (v + \frac{1}{2}) [1 - x_e (v + \frac{1}{2})]; \quad E_v^{\text{harm}} = \hbar \omega_e (v + \frac{1}{2})$$

Somit ist
$$\omega_v = \hbar \omega_e [1 - x_e (v + \frac{1}{2})]$$

Im anharmonischen Potential äquivalent zu ω im harmonischen Potential.

Weil x_e , wie gesagt, immer positiv ist, nimmt also die Schwingungsenergie des anharmonischen Oszillators mit zunehmender Quantenzahl v ab. ω_e ist die Schwingungsfrequenz im hypothetischen (wegen der Nullpunktsenergie)

Gleichgewichtszustand. Die größte tatsächlich realisierte Schwingungsfrequenz ergibt sich für $v = 0$. Sie beträgt:

$$\omega_0 = \omega_e (1 - x_e/2)$$

Mit zunehmender Quantenzahl rücken die Zustände immer näher zusammen. Der höchste diskrete Zustand liegt bei der Energie D_e . Oberhalb von D_e gibt es nur noch ein Kontinuum nicht gebundener Zustände; hier ist das Molekül dissoziiert.

$$D_0 \text{ vs. } D_e$$

Aus den Energietermen können wir nun das Absorptionsspektrum eines anharmonischen Oszillators ableiten. Wir müssen nur die Auswahlregeln kennen. Die Auswahlregeln $\Delta v = \pm 1$ für den harmonischen Oszillator wird beim anharmonischen Oszillator (besonders bei gleichzeitiger elektrischer Anharmonizität) modifiziert. Zwar mit geringerer Wahrscheinlichkeit – aber immer noch messbar – können außer den Fundamentalschwingungen ($\Delta v = \pm 1$) auch Obertöne angeregt werden. Es gilt:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

mit den relativen Intensitäten: $1: x_e: x_e^2: \dots$

Da x_e eine kleine Größe ist, nehmen die Intensitäten bei den Obertönen sehr rasch ab. Während sich bei der harmonischen Näherung für das Schwingungsspektrum nur eine

einzigste Linie mit $\tilde{\nu}_e$ ergab, erhält man jetzt eine Folge von Linien abnehmender Intensität, die für großes v mehr oder weniger konvergieren.

Für die Frequenzen der Übergänge aus dem Grundzustand gelten:

$$\Delta E = E_v - E_0$$

$$\tilde{\nu}_{v \leftarrow 0} = \frac{\Delta E}{hc} = \nu \cdot \tilde{\nu}_e \cdot [1 - x_e(v + 1)]$$

und somit	$\tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} = \tilde{\nu}_e (1 - 2x_e)$	Für HCl:	$\tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} = 2885.9 \text{ cm}^{-1}$
sowie	$\tilde{\nu}_{2 \leftarrow 0} = \tilde{\nu}_e (1 - 3x_e)$	- -	$\tilde{\nu}_{2 \leftarrow 0} = 5668.0 \text{ -}$
und	$\tilde{\nu}_{3 \leftarrow 0} = \tilde{\nu}_e (1 - 4x_e)$	- -	$\tilde{\nu}_{3 \leftarrow 0} = 8347.0 \text{ -}$
		- -	$\tilde{\nu}_{4 \leftarrow 0} = 10923.5 \text{ -}$

Noch höherer Obertöne haben eine so geringe Übergangswahrscheinlichkeit, dass sie im Allgemeinen nicht mehr beobachtbar sind.

Der Zahlenwert für den ersten Schwingungsübergang (Fundamentalschwingung)

$\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0}$ ist also verschieden von $\tilde{\nu}_e$. Aus den Daten für HCl findet man:

$$\begin{array}{ll} \tilde{\nu}_e = 2988.9 \text{ cm}^{-1} & \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} = 2988.9 (1 - 0.0348) = 2884.9 \text{ cm}^{-1} \\ x_e = 0.0174 \text{ cm}^{-1} & \tilde{\nu}_{2 \leftarrow 0} = 2 \cdot 2988.9 (1 - 0.0522) = 5665.8 \text{ -} \\ & \tilde{\nu}_{3 \leftarrow 0} = 3 \cdot 2988.9 (1 - 0.0796) = 8253.0 \text{ -} \\ & \tilde{\nu}_{4 \leftarrow 0} = 4 \cdot 2988.9 (1 - 0.0870) = 10915.5 \text{ -} \end{array}$$

Die Besetzung der Energieniveaus E_v mit verschiedenen Schwingungsquantenzahlen v ist im thermischen Gleichgewicht nach Boltzmann proportional zu dem Besetzungsfaktor $e^{-E_v/kT}$ und somit von der Temperatur abhängig. Da Zimmertemperatur nach der Umrechnung kT/hc einem **Energieäquivalent** von 200 cm^{-1} entspricht, ist der Besetzungsfaktor für HCl-Moleküle mit einer Quantenenergie von 2886 cm^{-1} bei Zimmertemperatur sehr klein. Deshalb befinden sich bei Zimmertemperatur die meisten Moleküle im Grundzustand. Im Absorptionsspektrum sieht man deshalb, wie schon erwähnt, überwiegend Übergänge ausgehend von $v = 0$; der intensivste Übergang ist die Fundamentalschwingung $v: 1 \leftarrow 0$.

Wie wir aber schon gesehen haben, zeigen Infrarotspektren bei Substanzen in der Gasphase eine ausgeprägte Rotationsstruktur, d.h. sie besteht aus Banden mit vielen einzelnen Linien im Abstand von der Größenordnung von wenigen cm^{-1} . Diese Rotationsstruktur beruht darauf, dass gleichzeitig mit dem Schwingungsübergang auch Rotationsübergänge erfolgen.

Dass die Schwingungs- mit der Rotations-Bewegung eines Moleküls gekoppelt ist, ist auch klassisch verständlich. Wenn wir aber trotzdem (in nullter Näherung) diese Kopplung vernachlässigen, können wir die Anregung eines zweiatomigen Moleküls als einfache Summe der Anregungsenergie des harmonischen Oszillators und des starren Rotators betrachten:

$$E(v, J) = E_{\text{vib}}(v) + E_{\text{rot}}(J) = \hbar\omega(v + \frac{1}{2}) + hcBJ(J + 1)$$

mit den Auswahlregeln: $\Delta v = \pm 1$; $\Delta J = \pm 1$.

Weil ein 2-atomiges Molekül nur eine Valenzschwingung ausführen kann, hängt die Rotationsauswahlregel direkt mit dem Spin des Photons ($1 \cdot \hbar$) zusammen.

Man beobachtet verschiedene Zweige im Spektrum eines Rotationsschwingungs-Übergangs:

P-Zweig	mit $\Delta v = +1$	und	$\Delta J = -1$
R-Zweig	mit $\Delta v = +1$	und	$\Delta J = +1$

Es gibt auch einen Q-Zweig, der in diesem Fall jedoch nicht auftaucht:

Q-Zweig	mit $\Delta v = +1$	und	$\Delta J = 0$.
---------	---------------------	-----	------------------

Für den P-Zweig gilt: $J' = J'' - 1$ für die Linien $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{1\leftarrow 0} - 2BJ''$

Die Rotationslinien des P-Zweigs liegen zu niedrigeren Frequenzen als der reine Schwingungsübergang. Die Abstände der Linien relativ zur Schwingungsfrequenz sind $2B, 4B, \dots$

Für den R-Zweig gilt: $J' = J'' + 1$ für die Linien $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{1\leftarrow 0} + 2B(J'' + 1)$

Die Rotationslinien des R-Zweiges liegen zu höheren Frequenzen als der reine Schwingungsfrequenz. Die Linienabstände gegenüber der Schwingungsfrequenz sind ebenfalls $2B, 4B, \dots$

Für den Q-Zweig, der in der Regel nur bei Schwingungen von mehratomigen Molekülen auftreten kann (das Dipolmoment ändert sich senkrecht zur Molekülachse) gilt:

$$J' = J'' \quad \text{für die Linien } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{1\leftarrow 0}$$

Können Sie sich eine Situation vorstellen, wo auch bei einem zweiatomigen Molekül ein Q-Zweig erlaubt sein könnte?

Aus den Abständen der Linien im Rotations-Schwingungsspektrum erhält man somit die Rotationskonstante B .

Bei der relativen Intensität der Rotationslinien muss nochmals auf Boltzmann zurückgegriffen werden, nur darf man den Raumentartungsfaktor $(2J + 1)$ nicht vergessen.

Wenn man Rotationsschwingungsspektren mit hinreichender spektraler Auflösung misst, stellt man fest, dass die Linien innerhalb der Zweige nicht genau äquidistant sind. Die Abstände werden mit zunehmender Rotationsquantenzahl kleiner. Dies beruht auf der Kopplung zwischen Schwingung und Rotation. Beide sind nämlich nicht von einander unabhängig. Man darf die Energiewerte von Schwingung und Rotation in Wirklichkeit nicht einfach addieren, sondern muss die Wechselwirkung beider Kernbewegungen durch Einführung von gemischten v - und J -enthaltenen Gliedern in die Energie- oder Termwerte berücksichtigen.

Die Rotationskonstante für einen spezifischen Schwingungszustand lautet:

$$B_v = B_e - \alpha(v + \frac{1}{2}) + \dots$$

Somit
$$B_0 = B_e - \alpha/2$$

Das Molekül bleibt beim Rotieren auch nicht starr, sondern wird Zentrifugalverzerrt, beschrieben durch die Zentrifugalverzerrungskonstante:

$$D_v = D_e + \beta(v + \frac{1}{2}).$$

Vernachlässigen wir aber im Moment die Zentrifugalverzerrung, lauten die relativen Frequenzen der P- und R-Zweige :

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}(v', v'') - 2B_{v''}(J + 1) - (B_{v''} - B_{v'})J(J + 1)$$

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}(v', v'') + 2B_{v''}(J+1) - (B_{v''} - B_{v'}) (J+1)(J+2)$$

Aus den Messdaten für HCl:

$$\begin{aligned} B_0 &= B_e - \alpha/2 &= & 10.440 \text{ cm}^{-1} \\ \text{und} \quad B_1 &= B_e - 3\alpha/2 &= & 10.137 \text{ -} \end{aligned}$$

$$\text{folgt:} \quad B_e = 10.591 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \alpha = 0.03 \text{ cm}^{-1}.$$

Aus B_0 und B_e kann man weiter den Kernabstand R bestimmen und aus $\tilde{\nu}_e$ die Kraftkonstante und die Schwingungsfrequenz der Fundamentalschwingung.

Man erhält:

$$\begin{aligned} R_e &= 1.2746 \times 10^{-10} \text{ m}; & k &= 4.8 \times 10^2 \text{ N/m} \\ T_1 &= \nu_1^{-1} = (c \cdot \tilde{\nu}_1)^{-1} = 1.17 \times 10^{-14} \text{ s.} \end{aligned}$$

Zum Hamiltonoperator eines mehratomigen Moleküls und zur Beschreibung der Rotationsschwingungsübergänge nur die folgenden zwei Folie :

Der Hauptanteil des Hamiltonoperators rührt somit vom harmonischen Oszillator her. Die entsprechende Schrödingergleichung lässt sich geschlossen lösen. Die Wellenfunktionen sind Hermite'sche Polynome. Die übrigen Terme des Hamiltonoperators werden durch Störungsrechnung berücksichtigt.

Auswahlregeln:

	Asymmetrischer Kreisel		Symmetrischer Kreisel
	$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta v = \pm 1$		$\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = 0, \pm 1$
μ_a :	$\Delta K_- = 0, \Delta K_+ = \pm 1$	$\mu_{ }$:	$\Delta K = 0, \Delta J = 0, \pm 1$ falls $K \neq 0$
μ_b :	$\Delta K_- = \pm 1, \Delta K_+ = \pm 1$		$\Delta J = \pm 1$ falls $K = 0$
μ_c :	$\Delta K_- = \pm 1, \Delta K_+ = 0$	μ_{\perp} :	$\Delta K = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$

Bezeichnung von Banden:

$$\Delta J_{K-K''}^{\Delta K} (J) \qquad \Delta J_{K''}^{\Delta K} (J)$$

$\Delta J = 0$ entspricht dem Q-Zweig

$\Delta J = -1$ entspricht dem P-Zweig

$\Delta J = +1$ entspricht dem R-Zweig Parität: $J + K_- + K_+ = o$ (ungerade) oder e (gerade)

$$\text{Typus:} \quad {}^{ae}R_{01}(1) \qquad {}^PQ_1(2)$$

$$\text{Entspricht:} \quad (v=0) 1_{01} \rightarrow (v=1) 2_{02} \qquad (v=0) 2_1 \rightarrow (v=1) 2_0$$

Hochauflösungsspektroskopie

Vom Prinzip her ist die einfachste Hochauflösungsspektroskopie im IR-Bereich Absorptionsspektroskopie mit durchstimmbaren Diodenlaser. Mit solchen Lasern lassen sich Spektren mit einer Auflösung von 0.0003 cm^{-1} Auflösung aufnehmen. Diese Auflösung entspricht $\sim 10 \text{ MHz}$ und ist somit absolut nur einen Faktor 100 schlechter als die klassische Mikrowellenspektroskopie – allerdings bei einer erheblich höheren Energie.

Das hört sich sehr gut an. Die Methode ist aber experimentell nicht sehr leicht und vor allem sehr teuer.

Das Spektrometer kann wie gezeigt aufgebaut sein: [800 – 3600 cm⁻¹]

FTIR: Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie.

Interferometer → Interferogramm.

Da das bewegliche Spiegel kontinuierlich durchgefahren wird, fällt das Signal am Detektor als analoges Signal an. Das Interferogramm kann aber so nicht von einem Rechner erfasst werden, sondern muss digitalisiert werden, d.h. in Stützpunkten konstanten Abstandes (Abtastintervall) digital gemessen werden.

Als Standard für den Abtastintervall Δx wird parallel zum IR-Interferogramm das Interferogramm eines (meistens) He-Ne-Lasers erzeugt. Die 0-Durchgänge dieses Interferogrammes (eine Sinus-Kurve) werden als Trigger für die Messungen verwendet. Damit wird aber das Fourier**integral** in eine Fourier**summe** umgewandelt, und eine solche Summe stellt ja die Entwicklung einer **periodischen** Funktion dar, was gewiss nicht für ein Spektrum zutrifft. Deshalb müssen Vorkehrungen getroffen werden, damit keine Mehrdeutigkeiten entstehen. Es darf konkret nur innerhalb einer halben Periode gemessen werden:

$$\tilde{\nu}_{\max} = \frac{1}{2\Delta x} \rightarrow \frac{1}{2 \times 632.8 \text{ nm}} = 7901 \text{ cm}^{-1}$$

[He-Ne-Laser: $\nu = 632.8 \text{ nm}$ entspricht 15803 cm^{-1}].

Instrumentell wird die maximale Wellenzahl auf 5000 cm^{-1} eingestellt.

Bei der Berechnung der Breite eines Hauptmaximums auf halber Höhe müssen 2 Dinge berücksichtigt werden:

$$\Delta \tilde{\nu}_{1/2} = f \cdot \underbrace{\frac{1}{N_{\max} \cdot \Delta x}}_{\text{Spiegelweglänge (Zahl der Schritte mal Schrittgröße)}} \quad \downarrow \text{ beschreibt die gewählte Apodisationsfunktion}$$

Beispiele:

Soll $\Delta \tilde{\nu}_{1/2} 1 \text{ cm}^{-1}$ sein, muss gelten: $2N_{\max} \cdot \Delta x = 0.5 \text{ cm}$ (Spiegelweglänge) bei $f = 1$.

Soll $\Delta \tilde{\nu}_{1/2} 0.004 \text{ cm}^{-1}$ sein, muss gelten: $2N_{\max} \cdot \Delta x = 125 \text{ cm}$. (bei $f = 1$).