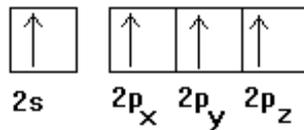


Quantenmechanik

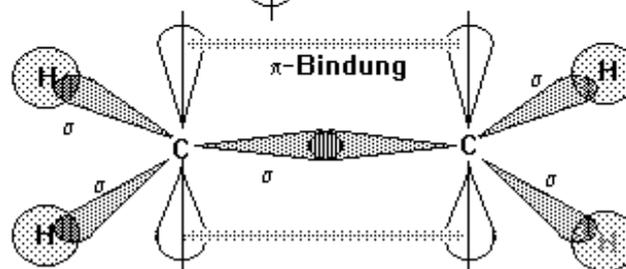
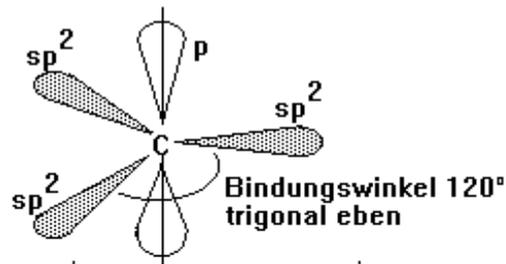
Der Physiker Niels Bohr, der selbst wesentliche Erkenntnisse zur Quantentheorie beigetragen hat, soll einmal gesagt haben: "Wer von der Quantentheorie nicht schockiert ist, hat sie nicht verstanden." Fachleute ergänzen heute noch immer: "Wer meint, die Quantenmechanik verstanden zu haben, hat nichts begriffen." Mit einer eigenartigen Theorie haben Physiker vor rund 100 Jahren alles über den Haufen geworfen, was man bis dahin zu wissen glaubte und sehr viel Verständnis zur Frage was denn eine chemische Bindung überhaupt sein soll, beigetragen.



$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \text{ mit } \hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + U$$



Hybridisierung ergibt drei sp²-Hybridorbitale



Many thanks for the download. More documents and much more on www.rainer.ch

kind regards, Dr. R. Steiger

Einige physikalische Grössen:

Elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0 = 8,854 * 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$
Elementarladung	$e = 1.602 * 10^{-19} \text{ C}$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 299\,792\,458 \text{ ms}^{-1}$
Masse Elektron	$m_e = 9,109 * 10^{-31} \text{ kg}$
Planksches Wirkungsquantum	$h = 6.626 * 10^{-34} \text{ Js}$

Einige wichtige Formeln:

Energie	$\Delta E = \Delta mc^2$	$v = c/\lambda$
	$E = h \nu = h c/\lambda$	
	$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} mv^2$	
	$E_{\text{pot}} = m g h$	
Impuls	$p = m v$	
Kraft	$F_c = 1/4\pi\epsilon_0 * e^2/r^2$	
	$F_z = mv^2/r$	
Kreisumfang	$U = 2 r \pi$	

1 Das Problem des schwarzen Körpers - Geburtsstunde der Quantentheorie

1.1 Was ist ein schwarzer Körper?ⁱ

Ein black body ist ein Körper ...

-

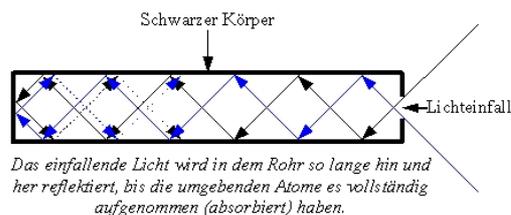
-

Gegenbeispiel:

Zunächst scheint es so, als würde ein schwarzer Körper keinerlei Strahlung emittieren dürfen, da er ja jede ankommende Strahlung absorbiert und nicht zurückwirft. Aber dies ist falsch. Er darf durchaus Strahlung abgeben, **diese darf aber nur von ihm selbst erzeugt worden sein** und nicht das Ergebnis einer Reflexion der umgebenden Strahlung darstellen.

Ein Beispiel hierfür ist die

Im Labor kann man natürlich keine Sonne erzeugen, weswegen man sich eines Tricks bedient um einen black body zu realisieren. Man nimmt ein schwarzes Rohr und verschliesst beide Enden mit einer Kappe. In eine der beiden Kappen macht man ein kleines Loch. Die Strahlung welche im inneren des Rohres erzeugt wird kann durch das Loch nach aussen dringen wo sie durch ein Messgerät erfasst wird. Licht, welches von aussen durch das Loch in das Innere der Röhre fällt, wird von den Innenwänden des Rohres so oft hin und her reflektiert, bis die gesamte Lichtenergie von den Atomen des Rohres absorbiert worden ist. Somit hat der Strahl keine Chance die Röhre zu verlassen, wodurch das Licht nicht mehr nach aussen dringen kann. Das Ergebnis ist ein recht guter schwarzer Körper.



Die damalige Theorie sagte folgendes Verhalten voraus:

Zeichne ein Diagramm mit der Frequenz als x-Achse sowie der spektralen Dichte als y-Achse bei $T=...$

1.2 Licht ins Dunkel? Experiment

Man führte entsprechende Experimente an einem schwarzen Körper durch, doch die Katastrophe blieb aus. Stattdessen bemerkte man, dass ab einer bestimmten kurzen Wellenlänge die Emissionen einfach abbrachen - es gab keine Wellenlängen, die noch kürzer waren. Man konnte also die Wellenlänge nicht beliebig verkürzen. Die Ursache hierfür blieb zunächst im Dunklen, eine Erklärung konnte nicht gefunden werden - wissenschaftliche Sprachlosigkeit.

Im Jahre 1900 konnte der deutsche Physiker Max Planck (1858-1947) das Problem jedoch lösen.

Ansatz:

Lösung:

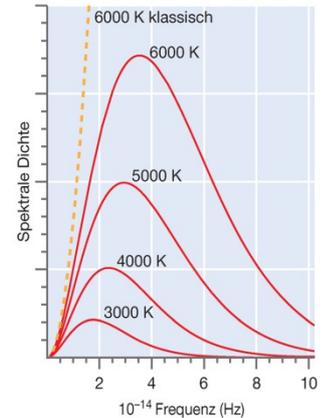
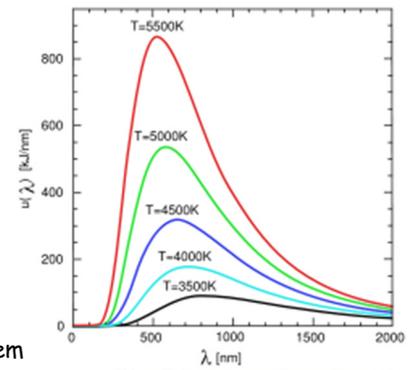
Oder umgeformt:

$$M_{\lambda}^{\circ}(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

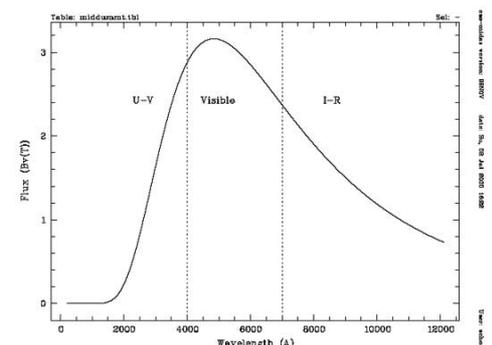
Mit $M^{\circ}(\lambda, T)$ als spektrale spezifische Ausstrahlung, in $\text{W m}^{-2}\text{m}^{-1}$

Demnach fasste Planck die Strahlungsenergie nicht mehr alleinig als elektromagnetische Welle auf, welche kontinuierlich jede beliebige Energiemenge abgeben konnte. Er ging viel mehr von einer diskreten Verteilung der Energie aus - er meinte, die Energie sei **gequantelt**.

Aufgabe: Gesucht ist die Wellenlänge λ_{max} , bei welcher diese Funktion das Maximum annimmt.



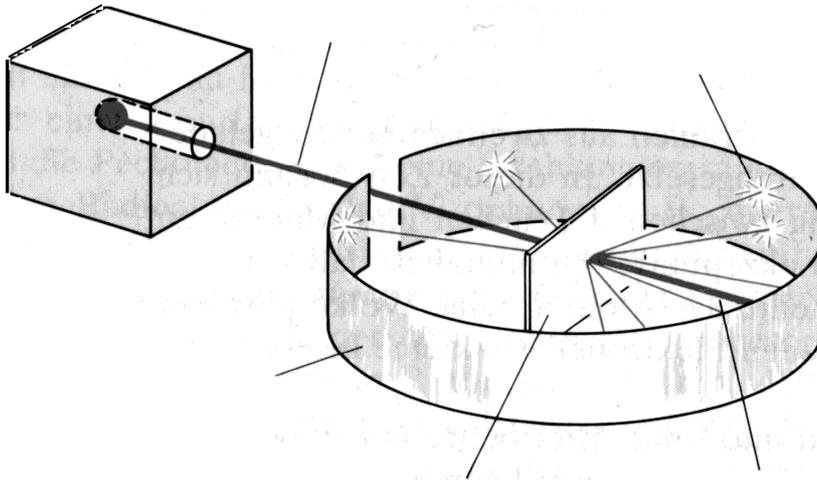
Aufgabe: Berechne die Oberflächentemperatur der Sonne!



2 Probleme in der damaligen Physik und Chemie

2.1 Das rutherford'sche Atommodellⁱⁱ

1911 konnte der Experimentalphysiker Ernest Rutherford durch die Auswertung seines berühmten Streuversuchs erstmals begründete Aussagen über die Struktur des Atoms machen. Versuchsaufbau:



Experiment:

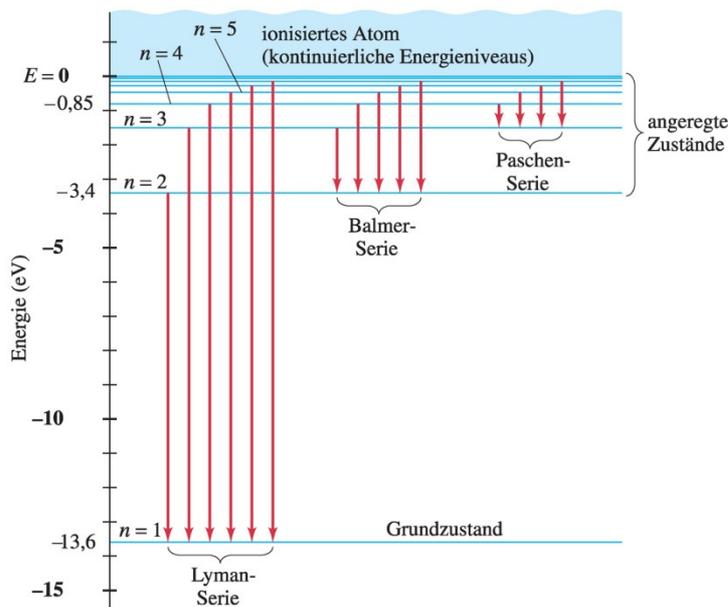
Atommodell, welches diese experimentellen Tatsachen stützen:

Widersprüche:

2.2 Atomspektren

Bevor die Quantentheorie entwickelt wurde, konnte die Physik auch eine andere Erscheinung nicht erklären. Es war die Tatsache, dass Spektren von Atomen eine Ansammlung von diskreten Linien darstellten und nicht eine kontinuierliche Emission oder Absorption von Licht zugrunde lag. Das Spektrum von Wasserstoff war bei weitem das einfachste. Bereits 1885 hatte der schweizer Gymnasiallehrer Johann Jakob Balmer erkannt, dass man den sichtbaren Anteil des Wasserstoffspektrums durch eine Formel darstellen konnte, welche nur ganzzahlige Variablen enthält. Sein erkannter Zusammenhang ist heute als Balmer-Formel bekannt (Erweiterung durch Janne Rydberg und der schweizer Physiker Walter Ritz)

Aufgabe: Berechne für die Balmer-Serie die entsprechenden Wellenlängen und gib den Farbbereich an.



Experiment:

Mit einem Handspektroskop verschiedene Lichtquellen anschauen. Es zeigte sich ein Muster, welches nachfolgende Abbildung wiedergibt.¹



Fragen:

- 1) Wie können die einzelnen Striche erklärt werden?
- 2) Wie können die verschiedenen Farben erklärt werden?
- 3) Gibt es einen Zusammenhang mit den aufgedruckten Zahlen und Farben. Falls ja, welchen?

¹ Bild aus http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/software/hydrogenlab/Atomphysik/07_Stunde/07_Stunde.htm

3 Bohr

Der dänische Physiker Nils Bohr (Nobelpreis 1922) machte 1913 einen Versuch, Plancks Quantenhypothese mit der klassischen Physik zu vermählen. Es war nicht das, was wir heute unter Quantenmechanik verstehen, aber es war die erste Synthese von Quantentheorie und Mechanik. Bohr machte sich zum rutherfordischen Atommodell einige Gedanken. **Ihm fiel auf, dass bei einer Berechnung des Abstandes des Elektrons zum Atomkern, basierend auf dem rutherfordischen Atommodell, keine Grösse mit einer Länge entstehen konnte.** Wie auch, in der klassischen Berechnung kommen lediglich die Elementarladung e , die Masse des Elektrons m_e und die Permeabilität des Vakuums ϵ_0 vor. Aus den Einheiten dieser Grössen lässt sich aber keine Grösse mit der Einheit einer Länge bilden. Um dies zu erreichen, müsste noch eine zusätzliche physikalische Grösse mit der Einheit Js vorhanden sein. Dies entspricht jedoch gerade der Einheit des planckschen Wirkungsquantums h !



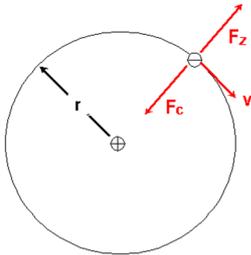
Die Kombination $(\epsilon_0 h^2) / (m_e e^2)$ hat die Dimension einer Länge und der Betrag beträgt etwa 0.16 nm, was in etwa vergleichbar mit atomaren Abständen ist.

Bohr entwickelte daraufhin sein Atommodell, in dem in einem Atom ein **Satz diskreter, stationärer Elektronenkreisbahnen** existiert. Sein Modell fusst dabei auf drei Postulaten:

Mit diesem Modell hatte Bohr - obwohl einige Probleme bestanden, einen grossen Wurf gemacht. Wir wollen nun mal einige Dinge mit seinem Modell berechnen. Im Folgenden wollen wir das Wasserstoffatom betrachten - es ist das einfachste aller Atome mit bekanntlich nur einem Proton und einem Elektron.

3.1 Bestätigungen des bohrschen Atommodells

Wie weit ist denn nun das Elektron vom Atomkern entfernt? Nun, auch bei Bohr wird das Elektron durch die Coulombkraft zwischen Elektron und dem Atomkern auf seiner Bahn gehalten. Wir machen den altbekannten Ansatz $F_z = F_c$



$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$$

Berechne aus den gegebenen Formeln sowie dem Bohrschen Postulat 1 den kleinsten möglichen Abstand r analytisch sowie numerisch aus. Hinweis zu den Einheiten: Die Einheiten kürzen sich richtig weg, sodass am Schluss ‚m resp. Meter‘ resultiert, so denn die Formel korrekt ist.

Berechne die Geschwindigkeit eines Elektrons auf der ersten, zweiten ... Bahn. Benutze hierzu die vorher berechnete Formel für den Radius als Funktion von ‚n‘ und setze den Wert in die Bohrsche Quantenbedingungen ein.

3.2 Atomspektren

Nachdem wir nun die Abstände eines Elektrons vom Atomkern berechnen können, sollte es doch auch möglich sein, die Energien zu berechnen, die frei werden, wenn ein Elektron von Bahn zu Bahn hüpft.

Für die potentielle Energie eines Elektrons im Coulombfeld eines Wasserstoffkerns gilt:

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \left(n^2 \cdot \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \right)} = -\frac{m_e e^4}{4\epsilon_0^2 n^2 h^2}$$

Für die kinetische Energie ergibt sich analog

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} m_e \left(\frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2 m_e^2} \right)$$

Nach wenigen Umformungen ergibt sich folgende Formel:

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 n_2^2 h^2} + \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 n_1^2 h^2} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Mit den weiteren Umformungen

$$\Delta E = \frac{hc}{\Delta\lambda}$$

Kann der obige Ausdruck umgeschrieben werden zu:

$$\frac{1}{\Delta\lambda} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

Aufgabe: Suche Analogien zu früheren Formeln und berechne eine Konstante!

3.3 Probleme des Modells von Bohr

Wir wollen es nicht verschweigen: auch das bohrsche Atommodell hat bereits zur Zeit seiner Veröffentlichung mit Problemen zu kämpfen. Hier nur ein paar davon:

- Die Postulate lassen sich nicht physikalisch herleiten - ihr Erfolg legitimiert die zugrunde liegenden Annahmen! **Wieso sind nur gewisse, diskrete Bahnen um das Atom erlaubt?!?**
- Das Vorhandensein chemischer Bindungen erklärt das Modell nicht.
- Bei Atomen mit mehr als einem Elektron kann das Modell die Linienspektren nicht mehr vorhersagen.
- Die Annahme von scharf definierten Elektronenbahnen widerspricht der heisenbergschen Unschärferelation.

In den folgenden Jahren wurde das bohrsche Atommodell immer wieder angepasst und verfeinert, um seine Unzulänglichkeiten zu kompensieren. Mit dem Aufschwung der Quantenmechanik wurde das Modell aber schlussendlich abgelöst.

4 De Broglie

Nach de Broglie kann einem Teilchen eine Welle zugeordnet werden, die durch die Wellenlänge λ charakterisiert werden kann.

Wir betrachten als Beispiel das Photon, das in der Maxwellschen Theorie des Elektromagnetismus als Wellenpaket interpretiert werden kann.

Oder mit Worten: die Wellenlänge eines beliebig schweren Teilchen kann berechnet werden!

Berechne:

Wie gross war die Wellenlänge eines Tennisballs, der von Greg Rusedski während ATP Champions Cup in Indian Wells am 14. März 1998 mit 239.8 km/h aufgeschlagen worden war? Die Masse eines Tennisballs beträgt 57 g.

Wie gross ist die Wellenlänge eines Elektrons, welches um ein Proton kreist. Abstand vom Kern: r_0 .

4.1 De Broglie und Bohr

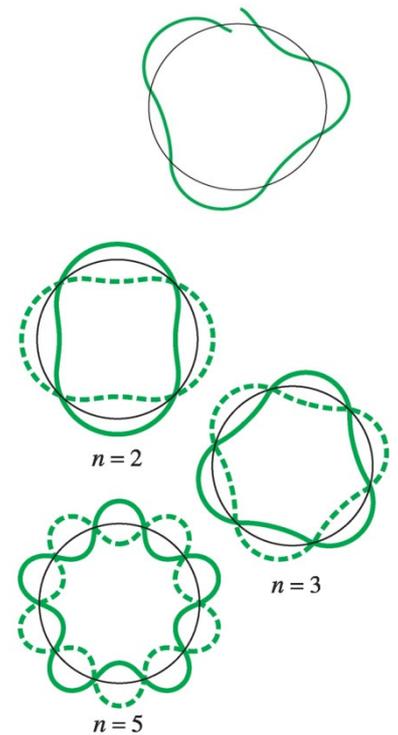
Eine der Postulate von Bohr lautete: Das Produkt aus dem Umfang $2\pi r$ der Kreisbahn und dem Impuls $p = mv$ des Elektrons muss ein ganzzahliges Vielfaches des planckschen Wirkungsquantums h sein, oder $2\pi r \times mv = n \times h$, wobei $n = 1; 2; 3; \dots$

De Broglie fand nachträglich eine Erklärung für diese etwas willkürlich erscheinende Quantenbedingung.

Ansatz: Den Kreisbahnen des Elektrons entsprechen Materiewellen, die rund um den Kern laufen und geschlossen sind.

Aufgabe: Bohrsches Postulat mit De Broglie herleiten

Stehende zirkulare Wellen im Falle von zwei, drei und fünf Wellenlängen auf dem Umfang; n , die Anzahl der Wellenlängen, ist ebenfalls eine Quantenzahl.



5 Werner Heisenberg

Werner Karl Heisenberg (* 5. Dezember 1901 in Würzburg; † 1. Februar 1976 in München) war einer der bedeutendsten Physiker des 20. Jahrhunderts und Nobelpreisträger. Er formulierte 1927 die nach ihm benannte Heisenbergsche Unschärferelation, welche eine der fundamentalen Aussagen der Quantenmechanik trifft - nämlich, dass bestimmte Messgrössen eines Teilchens (etwa sein Ort und Impuls) nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmt werden können respektive über die Planksche Konstante verbunden sind:



Oder in Worten: es wird nie möglich sein, Ort und Impuls eines Teilchens gleichzeitig exakt zu bestimmen! Das Produkt aus Orts- und Impulsunschärfe ist stets gleich oder grösser als $h/4\pi$.

Nach der klassischen Physik wird ein Teilchen, dessen kinetische Energie kleiner ist als eine Potentialschwelle, von dieser reflektiert. Ein Beispiel: Wenn Sie einen Fussball (Teilchen) gegen eine stabile Wand (Potentialschwelle) spielen, so kommt dieser wieder zurück.

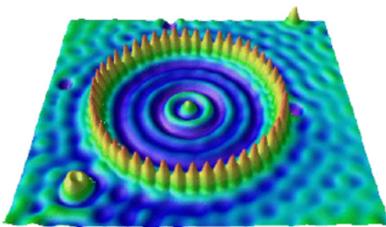
Nach den Gesetzen der Quantenphysik kann ein Teilchen aber mit einer nicht verschwindenden Wahrscheinlichkeit durch eine Potentialschwelle hindurch **tunneln**. Das würde dem klassischen Bild entsprechen, dass Sie der oben schon erwähnte Fussball plötzlich nicht mehr zurückkäme sondern auf der anderen Seite der Wand wieder auftauchen würde.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit wird durch den so genannten Transmissionskoeffizienten gegeben. Ein Transmissionskoeffizient $T = 0.030$ besagt, dass von 1000 Teilchen 30 die Barriere durchtunneln und 970 reflektiert werden. Der Transmissionskoeffizient kann man näherungsweise wie folgt beschreiben (siehe rechts), wobei L die Dicke der Potentialschwelle darstellt, U für die Höhe der Schwelle steht und E die kinetische Energie des Teilchens mit der Masse m ist.

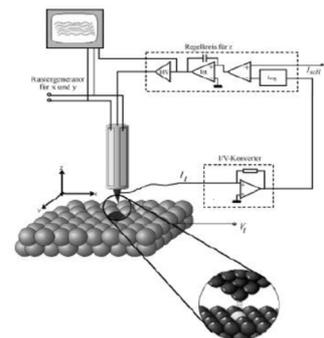
$$T \approx e^{-2 \cdot \left(\sqrt{\frac{2m(U-E)}{\hbar^2}} \right) \cdot L}$$

RTM

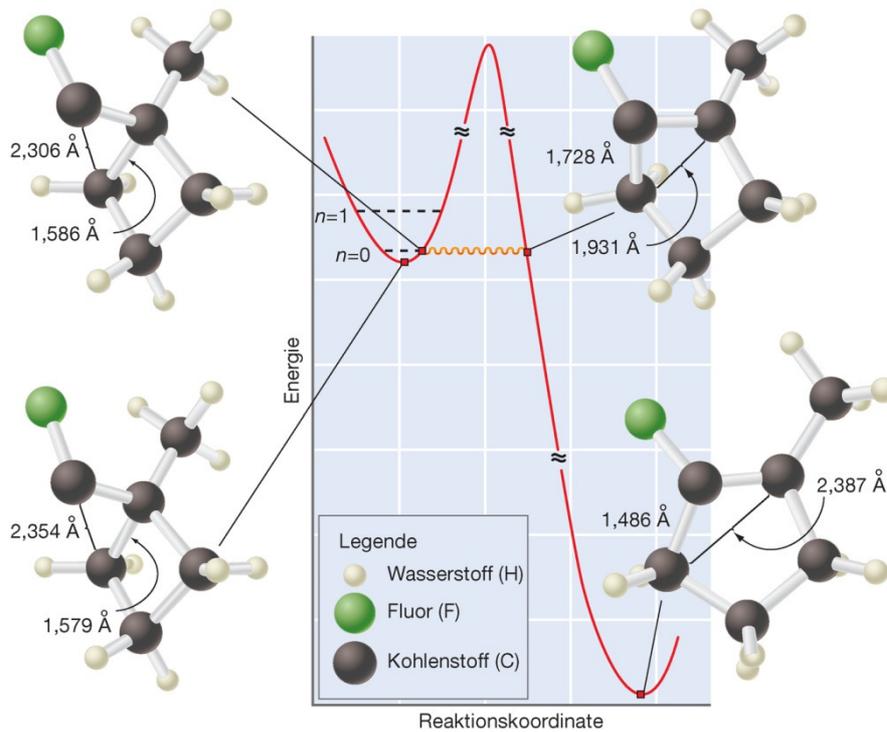
Beim Rastertunnelmikroskop bringt man eine Metallspitze nahe an die zu untersuchende Oberfläche und legt eine kleine Spannung von etwa 10 mV zwischen Probe und Metallspitze an. Der Abstand der Metallspitze zur Oberfläche stellt dabei für die in der Oberfläche sitzenden Elektronen eine Potentialschwelle dar. Wird der Abstand gering genug (keine Berührung!), so können einige Elektronen durch diese Schwelle hindurchtunneln und so den **Tunnelstrom** erzeugen.



Fe – Atome auf einer Ni – Oberfläche.
Quelle: IBM



Normalerweise versucht man, diesen Tunnelstrom während des Abfahrens der Oberfläche konstant zu halten. Dadurch bleibt aber auch der Abstand der Metallspitze zur Oberfläche konstant und es entsteht so schliesslich eine Karte der Oberfläche, die man untersucht.



Die Strukturen von vier Stoffen auf dem Reaktionsweg von der Ausgangssubstanz zum Produkt, in einem schematischen Energiediagramm. Die Reaktion findet nicht durch die Überwindung der Barriere statt sondern durch Tunneln, bei einer Energie, die als gewellte Linie markiert ist. [Quelle: Science and Wes Borden, University of Washington. Copyright 2003, AAAS.]

Aufgabe: Welche ist die Mindestungenauigkeit bei der Bestimmung der Geschwindigkeit folgender Objekte, wenn der Ort jeweils mit einer Genauigkeit von 10 pm bestimmt wurde. Hinweis: 10 pm entsprechen etwa einem Zehntel der Radius eines Atoms. Diskutiere anschliessend kurz das Resultat.

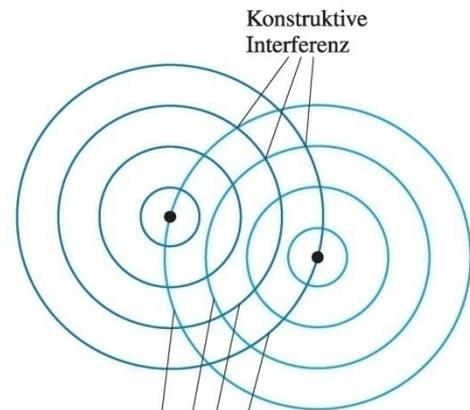
- Tennisball ($m = 50 \text{ g}$)
- Ein Elektron ($m = 9.11 \cdot 10^{-28} \text{ g}$)

6 Wellen

Der Ansatz und die Lösung von de Broglie zeigen den Erfolg der Physik mit Wellen. Deshalb an dieser Stelle kurz einige Gedanken resp. Auffrischungen aus dem Physik resp. Mathematikunterricht:

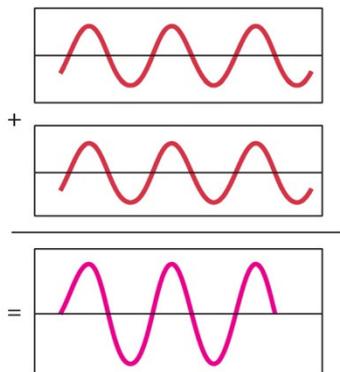


(a)

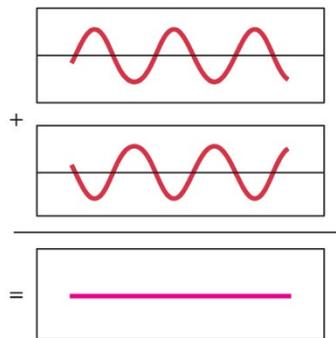


(b)

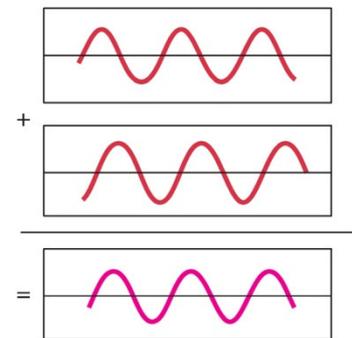
Interferenz von Wasserwellen. Konstruktive Interferenz tritt dort auf, wo das Wellenmaximum (Kamm) einer Welle auf das Maximum einer anderen trifft. Destruktive Interferenz („flache Wasseroberfläche“) ergibt sich dort, wo ein Wellenkamm der einen auf ein Wellenminimum (Tal) der anderen Welle stösst.



(a)



(b)



(c)

Zwei Wellen interferieren: (a) konstruktiv; (b) destruktiv; (c) teilweise destruktiv

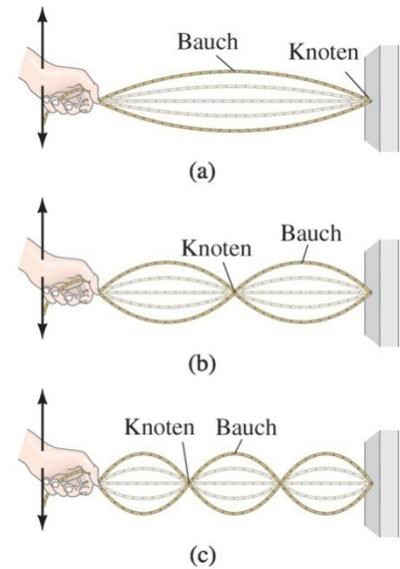
Wellengleichung $\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} \right) = 0$ resp. $\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0$

Lösung:

6.1 Experiment: stehende Welle oder das Elektron im Kasten (1D)

Analogie: Das freie Elektron

Zunächst wird ein freies Elektron betrachtet, welches sich im potentialfreien Raum bewegt, d.h. das Elektron erfährt keine Kräfte (kein Coulomb).



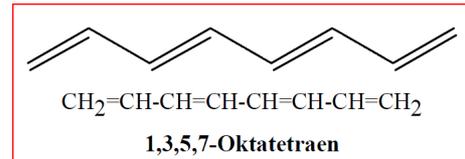
Aus der **Quantenbedingung** $L = n \frac{\lambda}{2}$ erhält man zwingend **diskrete Energiezustände** für das gebundene Elektron.

n ist eine Quantenzahl

Das Elektron rächt sich für die Einschränkung seiner Bewegungsfreiheit dadurch, dass es nicht mehr beliebige Energiewerte annimmt, sondern nur ganz bestimmte Beträge, die **Energie-Eigenwerte** E_n .

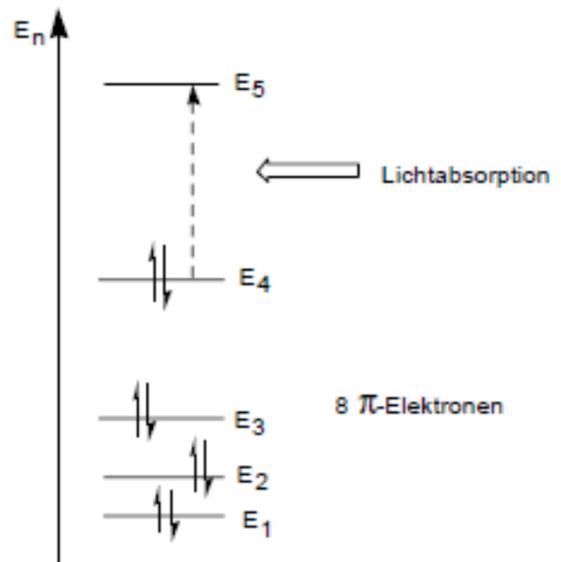
Funktioniert unser Modell?

Wir haben nun die Möglichkeit, die Wirkungsweise dieses Modells an einem praktischen Beispiel auszuprobieren! Als "Kasten" betrachten wir das Molekül **Oktatetraen**:



In Kettenmolekülen wie **Oktatetraen** verhalten sich jeweils zwei Elektronen der konjugierten Doppelbindungen (abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen) annähernd wie in einem linearen Kasten mit der Moleküllänge als Kastenlänge (ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit erstreckt sich über das gesamte Molekül!). Man spricht in diesem Zusammenhang von π -**Elektronen**. In den "Kasten" lassen sich Elektronenwellen einfügen, die der Randbedingung $\lambda = 2 n L$ genügen. Die Wellenfunktionen, die diese Elektronenwellen symbolisieren, entsprechen ganz bestimmten Energiezuständen und können maximal 2 Elektronen beschreiben (Pauli-Prinzip). Die Wellenfunktionen "besetzt" man nun mit zwei Elektronen, wobei diese den jeweils energieärmsten Zustand einnehmen (hier also die untersten Energieniveaus E_1 bis E_4). Die höheren Energiezustände sind nicht besetzt; sie enthalten keine Elektronen

Trifft auf ein Molekül mit konjugierten Doppelbindungen elektromagnetische Strahlung, so kann die Energie **einer bestimmten** Wellenlänge bzw. Frequenz ein π -Elektron vom höchsten besetzten in den tiefsten unbesetzten Energiezustand anheben. In unserem Beispiel also vom 4. in den 5. Energiezustand. Liegt diese **Absorptionsenergie** im Bereich des sichtbaren Lichts, so ist der Stoff farbig. Die Mischung der nicht absorbierten Wellenlängen, die vom farbigen Stoff reflektiert oder hindurchgelassen werden, erscheinen unserem Auge als Farbe.



Aufgabe: Berechne die Wellenlänge des absorbierten Lichtes von 1,3,5,7-Octatetraen!

Kettenlänge von Oktatetraen: $9 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Masse des Elektrons m_e : $9.1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Plancksches Wirkungsquantum h : $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

6.2 Das im Kasten gebundene Elektron, 2D

6.3 Das im Kasten gebundene Elektron, 3D

7 Die Schrödinger - Gleichung

Wenn sich Teilchen als Welle ausbreiten können - so genannten Materiewellen - dann muss man diese Wellen auch durch eine mathematische Funktion beschreiben können. Die allgemeinste Variante dieser Wellenfunktion schreibt man $\Psi(x, y, z, t)$. Diese Funktion wird normalerweise eher komplizierter Natur sein, transportiert eine Materiewelle ja schliesslich nebst Energie und Impuls auch Masse und oft auch noch Ladung. Es gibt in der Physik verschiedene Möglichkeiten für die Funktion einer Materiewelle.



Allgemein schreibt man die Schrödinger - Gleichung in folgender Form

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \text{ mit } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta + U \quad \text{mit } \nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Folgendes ist hiermit gemeint:

8 Die Wellenfunktion Ψ („psi“)

Wir haben bis jetzt nur die Energie-Eigenwerte für Elektronen im linearen Kasten betrachtet. Wir müssen jetzt auch die dazugehörigen **Wellenfunktionen** (Eigenfunktionen) der Betrachtung unterziehen. Wir haben Sinuswellen angenommen:

Nicht messbar, keine observable Größe, enthält aber die gesamte Information, stellt also einen Katalog der Eigenschaften des Systems dar, aus denen sich die Werte messbarer Größen ableiten.

Mass für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons. Bei den Knoten ist sie null, zwischen den Knoten maximal. Aus diesen Wahrscheinlichkeitsräumen werden später Bilder für die Ladungswolken der Elektronen.

Die Schnittstelle der Wellenkurven mit der x-Achse, bei welchen die $\Psi_n(x)$ -Funktion den Wert null haben (resp. natürlich auch $\Psi_n^2(x)$), nennt man Knoten.

9 Atomorbitale

Wie wir gesehen und auch berechnet haben können Atome nicht direkt dargestellt werden, sehr wohl aber ihre Elektronen. Man geht wiederum von der **Welleneigenschaft der Elektronen** aus und berechnet gewisse Funktionen. Folgende Resultate stellen sich ein, wobei die dahinter liegenden Berechnungen und physikalischen Modelle alles anderes als einfach sind:

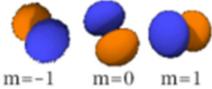
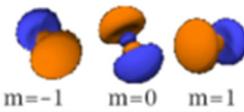
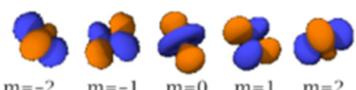
Für die Elektronen können nur gewisse Aufenthaltsorte berechnet werden, sogenannte Orbitale.

Die Orbitale werden durch drei Eigenschaften definiert:

n: Hauptquantenzahl (bestimmt E_n)

l: Drehimpulsquantenzahl, bestimmt die Form, Symmetrie der Orbitale (l=0 \rightarrow s, l=1 \rightarrow p etc.)

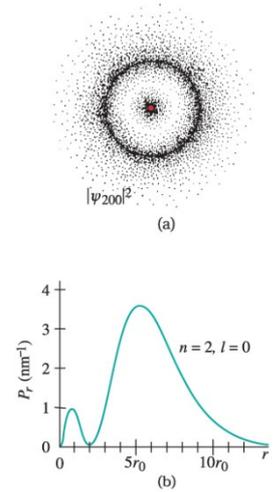
ml: Orientierungsquantenzahl, bestimmt die Orientierung der Orbitale im Raum

Quantenzahlen			Wellenfunktionen	Bezeichnung der Atomorbitale	Anzahl der Atom-orbitale (AO)	Form
n	l	m	$\Psi_{(n\ l\ m)}$			
1	0	0	$\Psi_{(1\ 0\ 0)}$	1s	1 AO	 m=0
2	0	0	$\Psi_{(2\ 0\ 0)}$	2s	1 AO	 m=0
	1	-1	$\Psi_{(2\ 1\ -1)}$	2p _x	3 AO	 m=-1 m=0 m=1
		0	$\Psi_{(2\ 1\ 0)}$	2p _y		
1	$\Psi_{(2\ 1\ 1)}$	2p _z				
3	0	0	$\Psi_{(3\ 0\ 0)}$	3s	1 AO	 m=0
	1	-1	$\Psi_{(3\ 1\ -1)}$	3p _x	3 AO	 m=-1 m=0 m=1
		0	$\Psi_{(3\ 1\ 0)}$	3p _y		
		1	$\Psi_{(3\ 1\ 1)}$	3p _z		
	2	-2	$\Psi_{(3\ 2\ -2)}$	3d _{xy}	5 AO	 m=-2 m=-1 m=0 m=1 m=2
		-1	$\Psi_{(3\ 2\ -1)}$	3d _{xz}		
		0	$\Psi_{(3\ 2\ 0)}$	3d _{yz}		
		1	$\Psi_{(3\ 2\ 1)}$	3d _{x2-y2}		
2		$\Psi_{(3\ 2\ 2)}$	3d _{z2}			

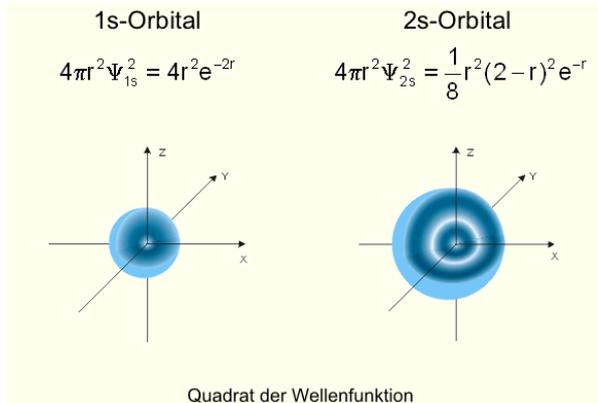
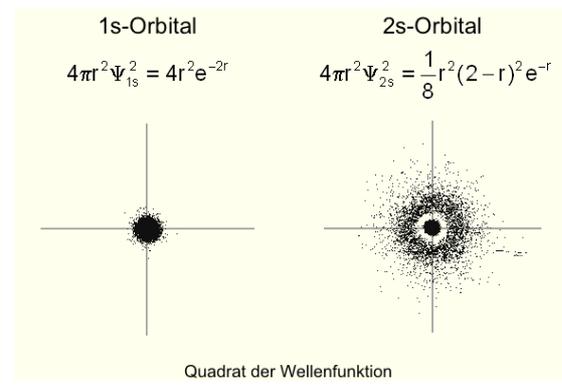
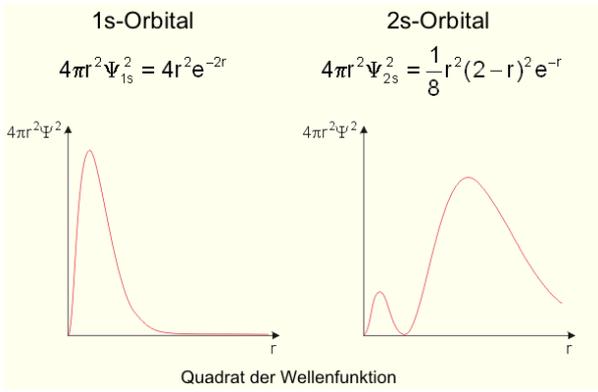
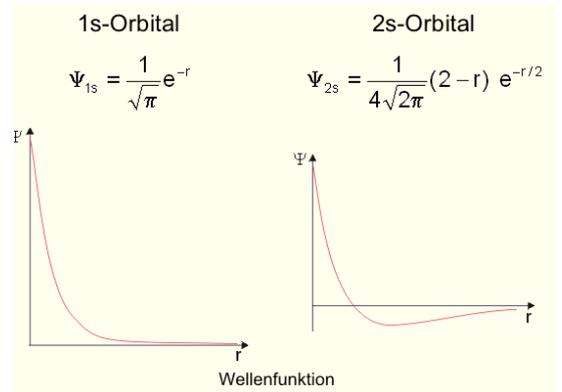
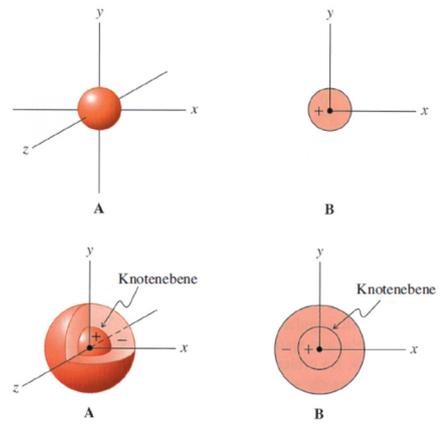
Aussagen: pro Atomorbital (s, p_x, p_y, p_z, d_{xy} etc.) sind maximal zwei Elektronen vorhanden.
Es gibt total ein s-Orbital, 3 p-Orbitale, 5 d-Orbitale, 7 f-Orbitale etc.

9.1 Atomorbitale, ein wenig genauer: s-Orbitale

Die Bezeichnung 1s gibt die Gestalt und die Anzahl der Knotenebenen des Orbitals an. Das 1s-Orbital ist kugelsymmetrisch und hat keine Knotenebenen. Dieses Orbital lässt sich graphisch als diffuse Wolke, wie in Abbildung A, oder einfach als Kreis, wie in Abbildung B, darstellen. Da das Quadrat des Zahlenwerts der Wellenfunktion an einem bestimmten Punkt im Raum ein Mass für die Wahrscheinlichkeit ist, das Elektron an diesem Punkt zu finden, wird in den Zeichnungen von Atomorbitalen der Bereich angegeben, in dem sich das Elektron mit hoher (z. B. 90 %) Wahrscheinlichkeit befindet.

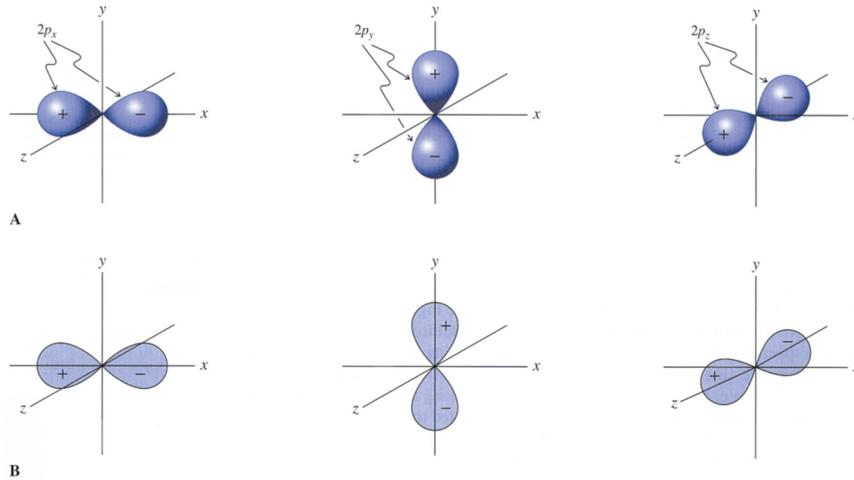


Ausserhalb dieses Bereichs nimmt die Elektronendichte sehr schnell ab. Für das nächst höhere Energieniveau gibt es wiederum nur eine Lösung der Wellengleichung, das ebenfalls kugelsymmetrische 2s-Orbital. Das 1s- und das 2s-Orbital unterscheiden sich in zweierlei Hinsicht. Erstens ist das 2s-Orbital aufgrund des höheren Energiezustands des Elektrons grösser, und das 2s-Elektron daher im Mittel weiter vom Kern entfernt. Zweitens hat das 2s-Orbital eine Knotenebene. Da sich das Vorzeichen der Wellenfunktion in der kugelsymmetrischen Knotenebene ändert, ist die Wahrscheinlichkeit, hier ein Elektron zu finden, null. Wie bei den klassischen Wellen ist das Vorzeichen der Wellenfunktion auf beiden Seiten der Knotenebene willkürlich gewählt, entscheidend ist nur, dass es sich in der Knotenebene ändert. **Das Vorzeichen der Wellenfunktion wird bei der Diskussion der Bindung zwischen Atomen eine wichtige Rolle spielen.**



9.2 p-Orbitale

Für das nächst höhere Energieniveau ergeben sich für das Elektron des Wasserstoffatoms drei energetisch äquivalente Lösungen, das $2p_x$ -, das $2p_y$ - und das $2p_z$ -Orbital. Diese bezeichnet man aufgrund ihrer identischen Energie als entartet. In der graphischen Darstellung besteht ein p-Orbital aus 2 Orbitallappen, die wie eine räumliche Acht aussehen. Jedes p-Orbital hat eine charakteristische räumliche Orientierung.

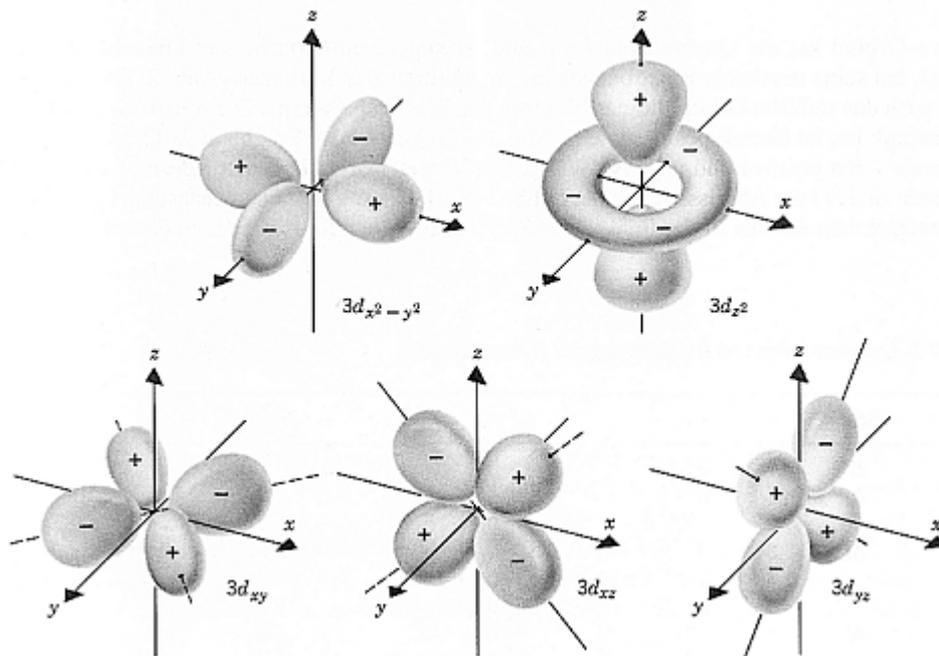


9.3 d-Orbitale

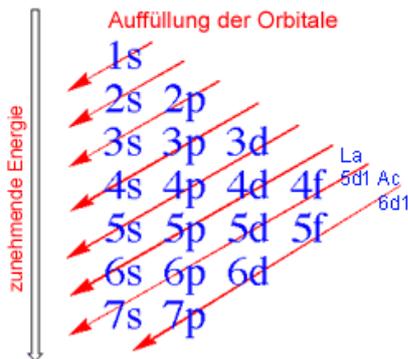
Man kann die fünf d-Orbitale des Zentralteilchens in ein dreidimensionales Koordinatensystem zeichnen. Man erkennt zwei Gruppen:

Es gibt zwei d-Orbitale, die ihre grösste Elektronendichte in Richtung der x,y,z-Achsen haben.

Die restlichen drei d-Orbitale haben ihre grösste Elektronendichte zwischen den Achsen.



9.4 Auffüllschema der Orbitale



Wieso die Orbitale in dieser Reihenfolge gefüllt werden kann an dieser Stelle leider nicht erklärt werden. Eine Antwort auf diese Frage liefern quantenchemische Berechnungen.

Auffüllreihenfolge also:

Mit den Elektronen:

Wie und in welcher Reihenfolge werden energetisch unterschiedliche Orbitale besetzt?

Pauli Prinzip: In einem Orbital lassen sich höchstens zwei Elektronen unterbringen, vorausgesetzt, sie haben einen unterschiedlichen Spin. Der Spin wird durch \uparrow oder \downarrow dargestellt.

Energieprinzip: Die Besetzung der Orbitale erfolgt nach dem Prinzip, dass die energieärmsten Orbitale zuerst besetzt werden. Zuerst also 1s, dann 2s, 2p, 3s etc.

Hundsche Regel: Energetisch gleichwertige Orbitale (z.B. die p-Orbitale der 2. Schale) werden zunächst jeweils mit einem Elektron gleichen Spins besetzt.

Als **Elektronenkonfiguration** wird die Sequenz genannt, welche das Auffüllschema der Orbitale mit den Elektronen beinhaltet.

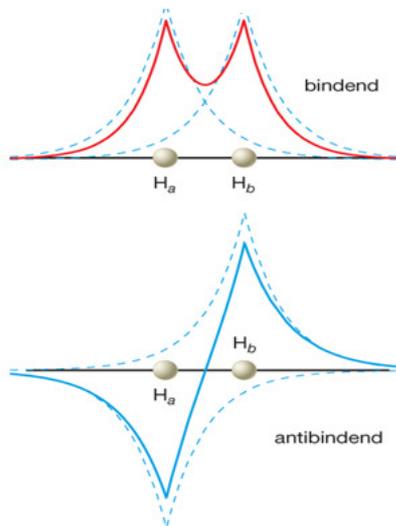
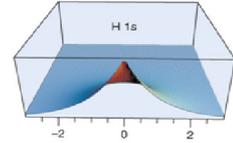
Wie lautet also die komplette Elektronenkonfiguration inklusive Energieschema von Helium, Neon und Argon?

Wie lautet die abgekürzte Elektronenkonfiguration von Xenon?

10 Die chemische Bindung

10.1 AO, MO, LCAO

Die Molekülorbital-Methode geht nicht von der Individualität der (beiden) Atome im Molekül aus, sondern betrachtet das fertige Molekül als Ganzes. Die Energieniveaus sind dann nicht mehr die Orbitale der beiden Atome (AO), sondern die Molekülorbitale (MO). Die Molekülorbitale werden durch Näherungen berechnet, wobei man auf die Atomorbitale der Bindungspartner zurückgreift. Bei der einfachsten Näherung werden die MO's durch Linearkombination (**Addition bzw. Subtraktion**) von Atomorbitalen berechnet (LCAO-Methode: Linear Combination of Atomic Orbitals). Im Fall des Wasserstoffmoleküls erhält man durch Addition und Subtraktion der beiden 1s-Funktionen zwei Molekülorbitale unterschiedlicher Energie, die man als bindendes σ -MO und antibindendes (lockerndes) σ^* -MO bezeichnet.



Zur Erinnerung:

Die Wellenfunktion Ψ selbst ist nicht messbar, keine observable Grösse, enthält aber die gesamte Information, stellt also einen Katalog der Eigenschaften des Systems dar, aus denen sich die Werte messbarer Grössen ableiten.

Das Quadrat der Wellenfunktion, also Ψ^2 , ist ein Mass für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons. Bei den Knoten ist sie null, zwischen den Knoten maximal. Aus diesen Wahrscheinlichkeitsräumen werden später Bilder für die Ladungswolken der Elektronen.

Die Besetzung von MO's erfolgt wie die von Atomorbitalen unter Beachtung der energetischen Reihenfolge, der Hund-Regel und des Pauli-Prinzips. **Energieschema** oder auch Termschema:

Beim Wasserstoffmolekül überlappen sich zwei s-Orbitale. Die Überlappung ist **rotationssymmetrisch zur Verbindungsachse**. Solche Bindungen nennt man **sigma-Bindungen (σ -Bindung)**.

Weitere σ -Bindungen:

Es gibt auch Überlappungen, die unterhalb und oberhalb der Verbindungsachse liegen und damit nicht mehr rotationssymmetrisch sind. Solche Bindungen nennt man pi-Bindungen (π -Bindung).

π -Bindungen ergeben sich aus der Überlappung von p-Orbitalen, die senkrecht zur Bindungsachse stehen. Wir werden später beim Thema Doppelbindungen auf solche π -Bindungen zurück kommen.

Nicht alle Orbitalkombinationen führen zu Überlappungen, die eine Bindung ergeben. Das Ausmass der Überlappung hängt von verschiedenen Faktoren ab.

1. Die Energien der beiden Atomorbitale sollten nicht zu weit auseinander liegen, z.B. gehen ein 1s- und 3s-Orbitale keine Bindung ein.

2. Beide Orbitale sollten ungefähr die gleiche Grösse besitzen.

3. Die Ausrichtung der Atomorbitale ist ebenso entscheidend. So überlappen sich p-Orbitale, die senkrecht zueinander stehen nicht.

10.2 Hybridisierung

Bisherige Erkenntnis: Eine Bindung mit einem Orbital eines anderen Atoms kann zustande kommen, wenn das andere Orbital ebenfalls nur ein Elektron im Orbital besitzt, so wie beim s-Orbital eines Wasserstoff-Atoms. Gemeinsam können dann also die Orbitale voll besetzt werden.

Schreibe die Elektronenkonfiguration sowie das zugehörige Energiediagramm von Kohlenstoff auf! Wieviele Bindungen sollte demnach Kohlenstoff maximal mit (z.B.) Wasserstoff machen können und zeichne das entsprechende Molekül inklusive der beteiligten Orbitale hin.

Man kann diesen Konflikt auflösen wenn man annimmt, dass durch Energiezufuhr ein Elektron aus dem 2s-Orbital auf das leere, energetisch höher liegende 2p-Orbital angehoben wird und bei weiterer Energiezufuhr sich aus den nun vier einzeln besetzten Orbitalen vier energetisch gleiche Orbitale bilden. Es hat eine Mischung aus einem s- und drei p-Orbitalen stattgefunden. Solche Mischungsorbitale werden **Hybridorbitale** genannt. Das sp^3 -Hybridatom-Orbital ist wie unten zu sehen ist hantelförmig, wobei die zwei Orbitallappen unterschiedlich gross sind.

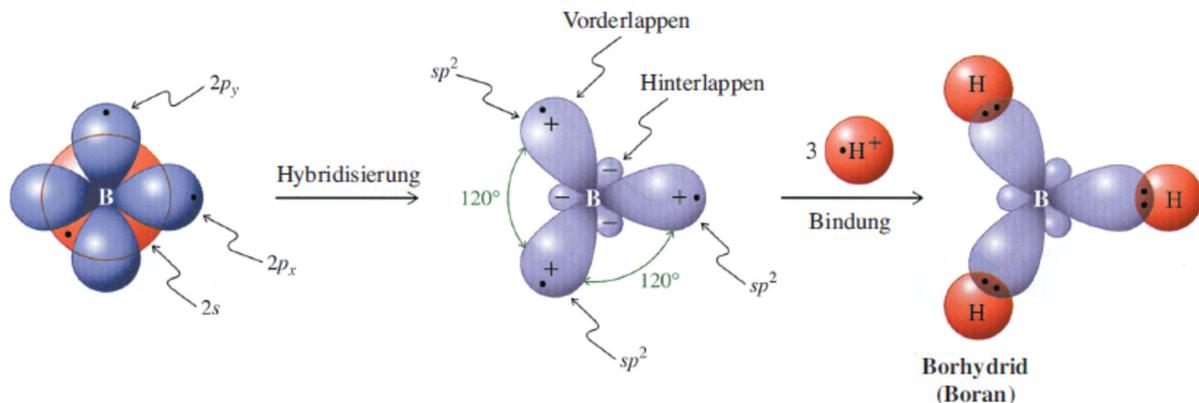
10.2.1 sp-Hybridisierung

Betrachtet sei das Element Be. Schreibe die Elektronenkonfiguration sowie ein Energieniveau der beteiligten Orbitale auf. Wie viele Bindungen sollten demzufolge möglich sein?

sp-Hybridisierung führt zu ...

10.2.2 sp^2 -Hybridisierung

Welches Bindungsschema können wir für Boran, BH_3 , Aluminiumtrimethyl, $Al(CH_3)_3$, und ähnliche Moleküle ableiten? Zur Beschreibung der Bindung im Boranmolekül mit Hilfe von Atomorbitalen benutzen wir wieder die Hybridisierung. In diesem Falle entstehen durch mathematische Kombination eines $2s$ - und zweier $2p$ -Orbitale drei neue Hybridorbitale. Man bezeichnet sie als sp^2 -Hybridorbitale, um die Anzahl der an der Hybridisierung beteiligten Orbitale anzugeben.

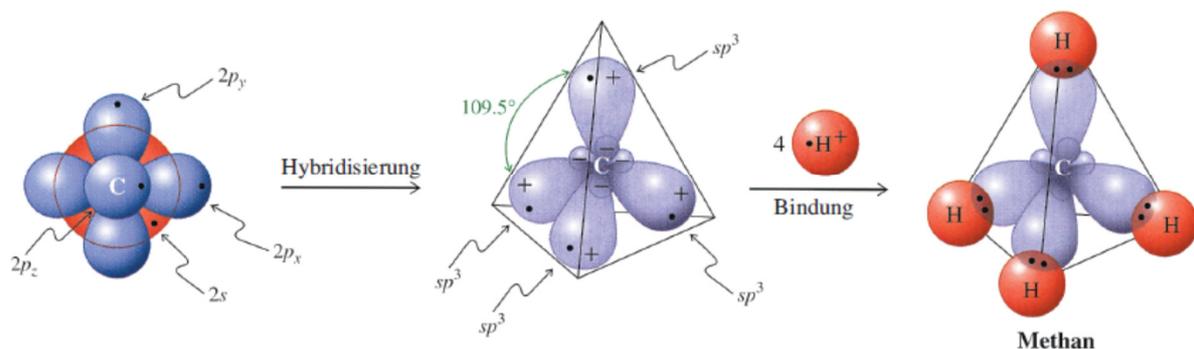


Durch Anhebung eines $2s$ -Elektrons auf eines der $2p$ -Niveaus ergeben sich die drei einfach besetzten Atomorbitale (ein $2s$, zwei $2p$), die für die Hybridisierung erforderlich sind. Die drei sp^2 -Orbitale des Bors im BH_3 (Boran) haben die gewünschte trigonale Anordnung, die mit einer Minimierung der Elektron-Elektron-Abstossung verbunden ist.

sp^2 -Hybridisierung führt zu ...

10.2.3 sp^3 -Hybridisierung

Kohlenstoff hat die Elektronenkonfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$, mit zwei ungepaarten $2p$ -Elektronen. Die Anhebung eines Elektrons vom $2s$ - auf das unbesetzte $2p$ -Niveau ergibt vier einfach besetzte Orbitale, die für eine Bindung zur Verfügung stehen. Durch Mischen des $2s$ - mit allen drei $2p$ -Orbitalen ergeben sich nun vier äquivalente sp^3 -Orbitale mit der gewünschten geometrischen Anordnung, wobei jedes von einem Elektron besetzt ist.



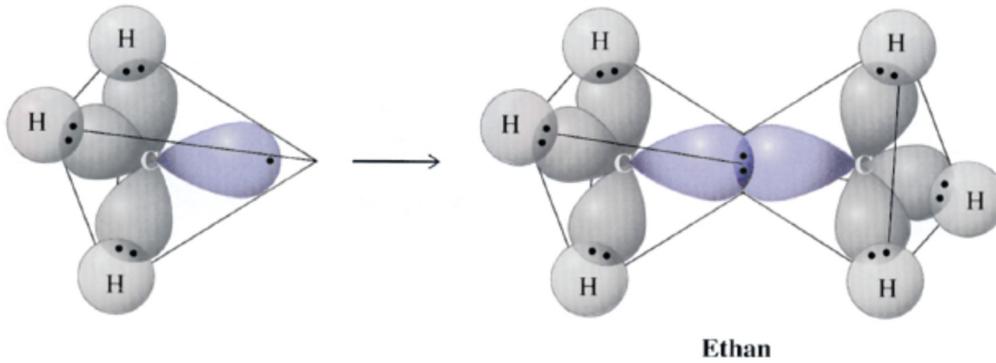
Die Überlappung mit vier Wasserstoff- $1s$ -Orbitalen ergibt dann das Methanmolekül mit vier äquivalenten CH -Bindungen. Die HCH -Bindungen bilden miteinander den charakteristischen Tetraederwinkel von 109.5° .

sp^3 -Hybridisierung führt zu ...

10.2.4 Bindungsmöglichkeiten

Einfachbindung, Beispiel C_2H_6 :

Wie alle bisher diskutierten Hybridorbitale können auch die sp^3 -Hybride mit anderen Orbitalen überlappen. Durch Überlappung mit vier Chlor-p-Orbitalen entsteht beispielsweise Tetrachlormethan, CCl_4 . Auch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen werden durch Überlappung zweier Hybridorbitale gebildet. Im Ethan, CH_3CH_3 findet die Überlappung zwischen zwei einfach besetzten sp^3 -Hybridorbitalen der beiden CH_3 -Einheiten statt. Jedes Wasserstoffatom im Methan und Ethan lässt sich durch eine CH_3 - oder eine andere Gruppe ersetzen, wodurch eine Fülle von neuen Kombinationen möglich wird.



Doppelbindung, Beispiel C_2H_4

Dreifachbindung, Beispiel C_2H_2



Übungen

Formaldehyd hat die Lewis-Strukturformel:

Beschreibe, wie die Bindung in Formaldehyd in Hinblick auf passende hybridisierte und unhybridisierte Orbitale gebildet werden kann.



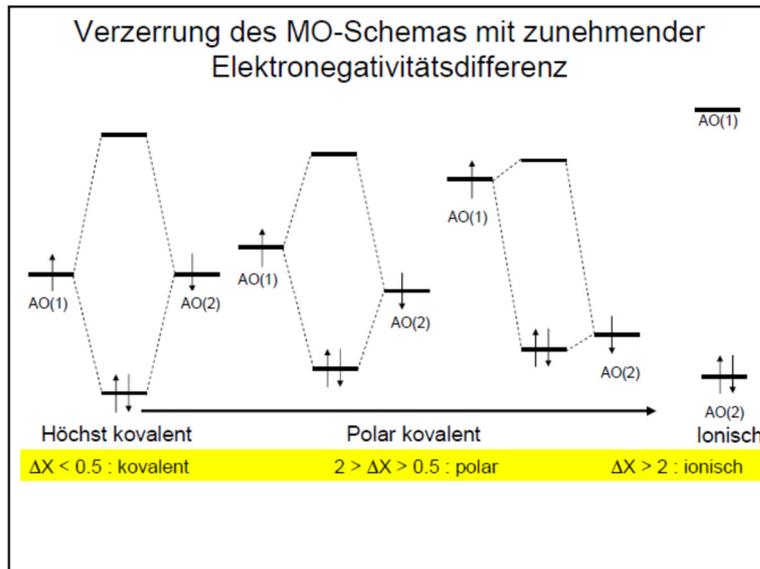
Acetonitril weist folgende Lewis-Strukturformel auf:

Beschreibe die Hybridisierung an jedem Kohlenstoff und bestimme die Gesamtzahl an sigma- sowie pi-Bindungen.



Benzol weist mindestens zwei gleichwertige Mesomeriestrukturen auf. Zeichne diese mit den erforderlichen Orbitalen. Wie müssen die C-Atome hybridisiert sein?

10.3 MO-Bindungsmodelle

MO - Elektronegativitätsdifferenz

Beispiele:

C-O

und H-F

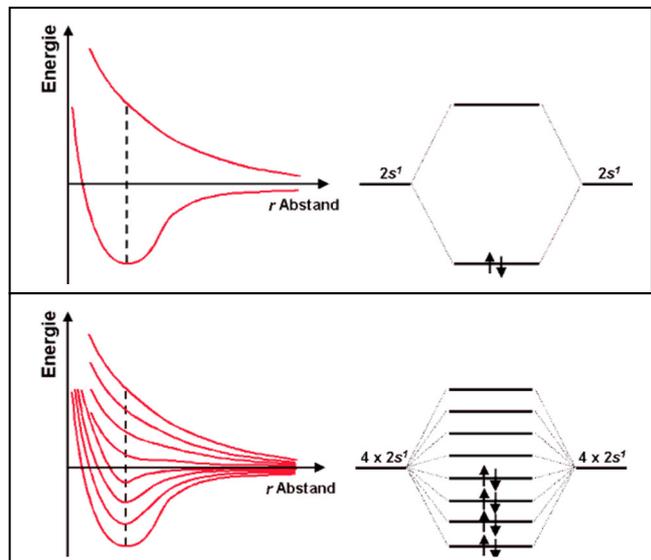
Zeichnen die MO's von H_2 , He_2 und O_2 , bestimme die Bindungsordnung resp. beurteile, ob die Verbindung stabil sein kann.

Beurteile, ob H_2^+ , He_2^+ , Li_2 und Be_2 stabil sein könnten.

10.4 Metallbindung²

Die quantenmechanische Behandlung von Metallkristallen kombiniert die Wellenfunktionen der Atomorbitale prinzipiell ähnlich wie bei Molekülen zu Orbitalgruppen, die den Molekülorbitalen entsprechen. Während sich aber MO's selbst bei Molekülen mit delokalisierten Systemen auf einige Atome beschränken, sind bei Metallkristallen alle Atome des Kristalls zu berücksichtigen. **Der Kristall ist als Riesenmolekül zu verstehen.** Diese Betrachtungsweise soll am Beispiel des einfachsten Metalls, des Lithiums, verdeutlicht werden.

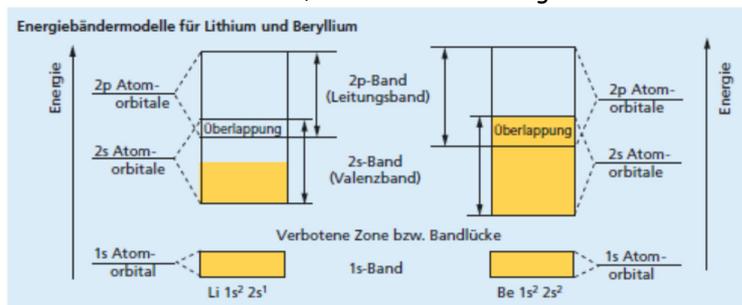
Betrachtet seien Li-Atome, die beiden Atome weit voneinander entfernt sind. Bei Annäherung der beiden Atome beginnen die Orbitale aufzuspalten (Pauli-Verbot: "In einem quantenmechanischen System darf kein Elektron in all seinen Quantenzahlen übereinstimmen.") und es entsteht ein bindender und ein antibindender Zustand. Bei der Besetzung des bindenden MO's mit den beiden verfügbaren Valenzelektronen resultiert ein Li_2 -Molekül.



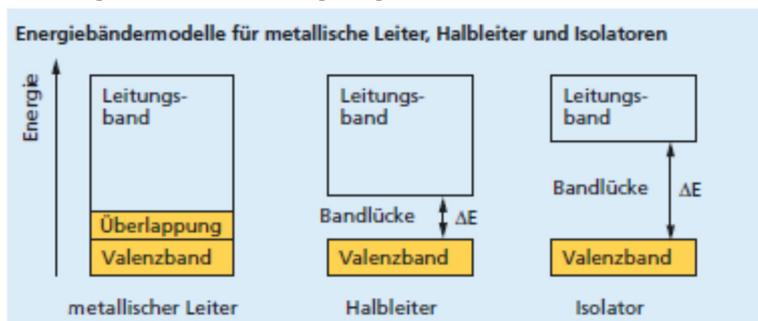
Li_2 -Moleküle existieren bei höherer Temperatur im Lithiumdampf. Bei Raumtemperatur bildet Lithium hingegen einen kristallinen Feststoff mit metallischen Eigenschaften. Betrachtet man beispielsweise 8 Li-Atome, so werden aus den einzelnen 2s-Orbitalen bei entsprechender Annäherung 8 neue Energieniveaus gebildet:

Stellt man sich eine sehr grosse Zahl n von Li-Atomen vor, so spalten die n 2s-Orbitale bei Annäherung der Atome in n neue Energiezustände auf, die energetisch sehr dicht beisammen liegen. Die Energien der einzelnen Niveaus sind nun praktisch nicht mehr unterscheidbar. Man bezeichnet sie in ihrer Gesamtheit als Energieband oder kurz Band.

Das höchste mit Elektronen besetzte Band bezeichnet man als **Valenzband**, während das niedrigste unbesetzte Band **Leitungsband** heisst, weil es eine zentrale Rolle bei der Leitung des elektrischen Stroms spielt. Bei Metallen ist die Energiedifferenz zwischen s- und p-Orbitalen so klein, dass Leitungs- und Valenzband miteinander überlappen. Lithium ($1s^2 2s^1$) besitzt nur ein Valenzelektron, sodass das 2s-Band als Valenzband nur halb besetzt ist. Beim Beryllium dagegen ($1s^2 2s^2$) ist das Valenzband voll besetzt, sodass innerhalb dieses Energiebandes keine elektrische Leitung möglich wäre. Aufgrund der Überlappung mit dem leeren 2p-Band können die Elektronen jedoch freie MOs im Leitungsband besetzen, in denen sie wieder frei beweglich sind und so den elektrischen Stromfluss ermöglichen.



Bei Halbleitern befindet sich zwischen Valenz- und Leitungsband eine relativ geringe „Bandlücke“, die erst bei energetischer Anregung durch die Elektronen übersprungen werden kann. Eine strenge Abgrenzung zwischen Halbleitern und Isolatoren gibt es nicht. Bei Isolatoren ist die „Bandlücke“ relativ breit; sie würden bei thermischer Anregung eher zerfallen, als dass die Bandlücke von den Elektronen übersprungen wird.



² http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_4/vlu/metallbindung.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_4/kap4_5/kap4_3.vscml.html

Aufgaben (aus

http://www.educ.ethz.ch/lehrpersonen/chemie/unterrichtsmaterialien_che/atombaubindungslehre/quantenchemie/index)

7.1

Sauerstoff bildet Verbindungen, die folgende Sauerstoff-Ionen enthalten: O_2^+ (z. B. in O_2PtF_6), O_2^- (z. B. in KO_2) und O_2^{2-} (z. B. in Na_2O_2).

a) Zeichnen Sie die Molekülorbital-Energieniveaudiagramme für O_2^- , O_2^+ und O_2^{2-} .

b) Geben Sie die Bindungsordnung jeder Verbindung an.

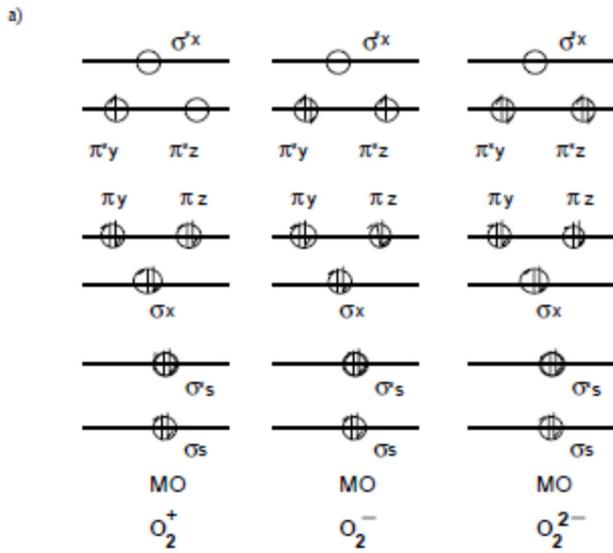
7.3

Es gibt zahlreiche Verbindungen, in denen das Nitrosyl-Ion NO^+ vorkommt (z. B. in $NO^+HSO_4^-$ oder $NO^+ClO_4^-$). Vergleichen Sie mit Hilfe der Molekülorbital-Energieniveaudiagramme die Bindung in NO und NO^+ . Welche Verbindung besitzt die stärkere Bindung und weshalb?

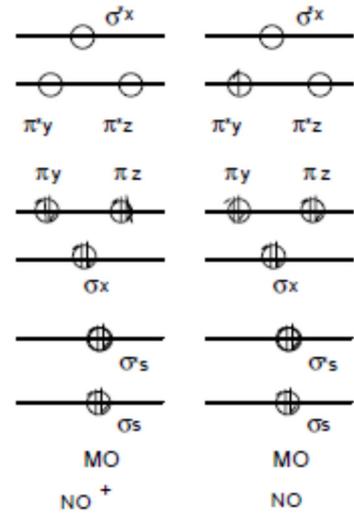
7.4

Zeichnen Sie das Molekülorbital-Energieniveaudiagramm von CO . Vergleichen Sie mit dem NO Molekül. Welches ist das stabilere?

Antwort Test 7.1:



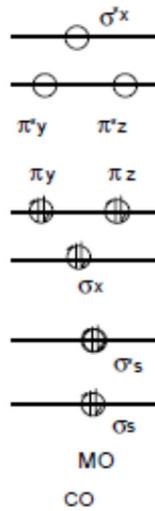
Antwort Test 7.3:



BO: NO 2.5
 NO⁺ 3

b) BO: O_2^+ 2.5
 O_2^- 1.5
 O_2^{2-} 1.0

Antwort Test 7.4:



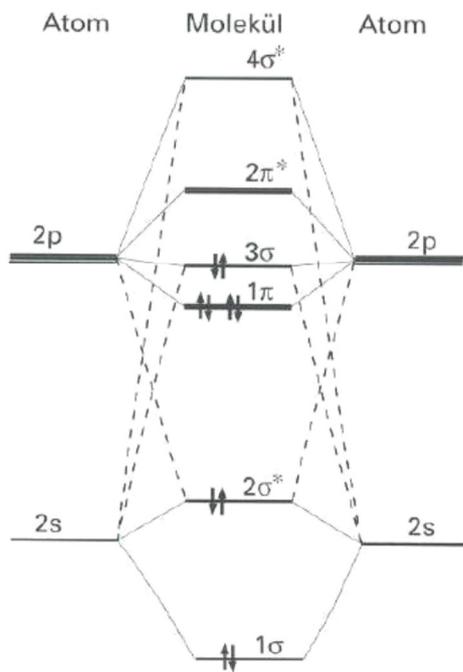
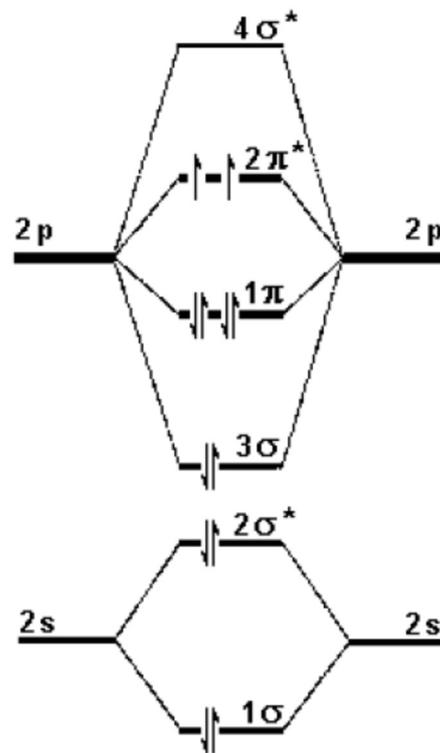
Bindungsordnung 3; sehr stabil. Stabiler als NO.

Sauerstoffmolekül O_2

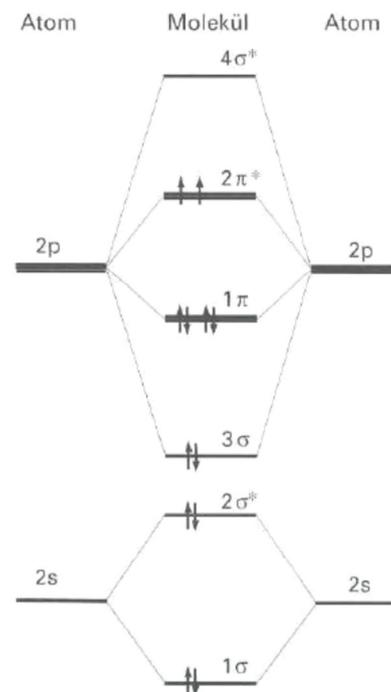
(1s Orbitale nicht
an Bindung beteiligt)

$$2 \times (2s) \rightarrow \sigma + \sigma^*$$

$$2 \times (2p) \rightarrow \begin{array}{l} 2 \times (\pi + \pi^*) \\ 1 \times (\sigma + \sigma^*) \end{array}$$



Termschema Li_2 bis N_2
 e^- Konfiguration gilt für N_2



Termschema F_2 und O_2
 e^- Konfiguration gilt für O_2

From Baars:

Antwort Test 7.5:

Moleküle der zweiten Periode	Bindungsordnung
Li ₂	1
Be ₂	0
B ₂	1
C ₂	2
N ₂	3
O ₂	2
F ₂	1
[Ne] ₂	0
CO	3
NO	2.5

Moleküle	Elektronenzahl in den Molekülorbitalen					
	σ_{2s}	σ^*_{2s}	$\pi_{2p_{y,z}}$	σ_{2p_x}	$\pi^*_{2p_{y,z}}$	$\sigma^*_{2p_x}$
Li ₂	2					
Be ₂	2	2				
B ₂	2	2	1+1			
C ₂	2	2	2+2			
N ₂	2	2	2+2	2		
	σ_{2s}	σ^*_{2s}	σ_{2p_x}	$\pi_{2p_{y,z}}$	$\pi^*_{2p_{y,z}}$	$\sigma^*_{2p_x}$
O ₂	2	2	2	2+2	1+1	
F ₂	2	2	2	2+2	2+2	
[Ne] ₂	2	2	2	2+2	2+2	2
CO	2	2	2	2+2		
NO	2	2	2	2+2	1	

Bis hierhin ausgedruckt

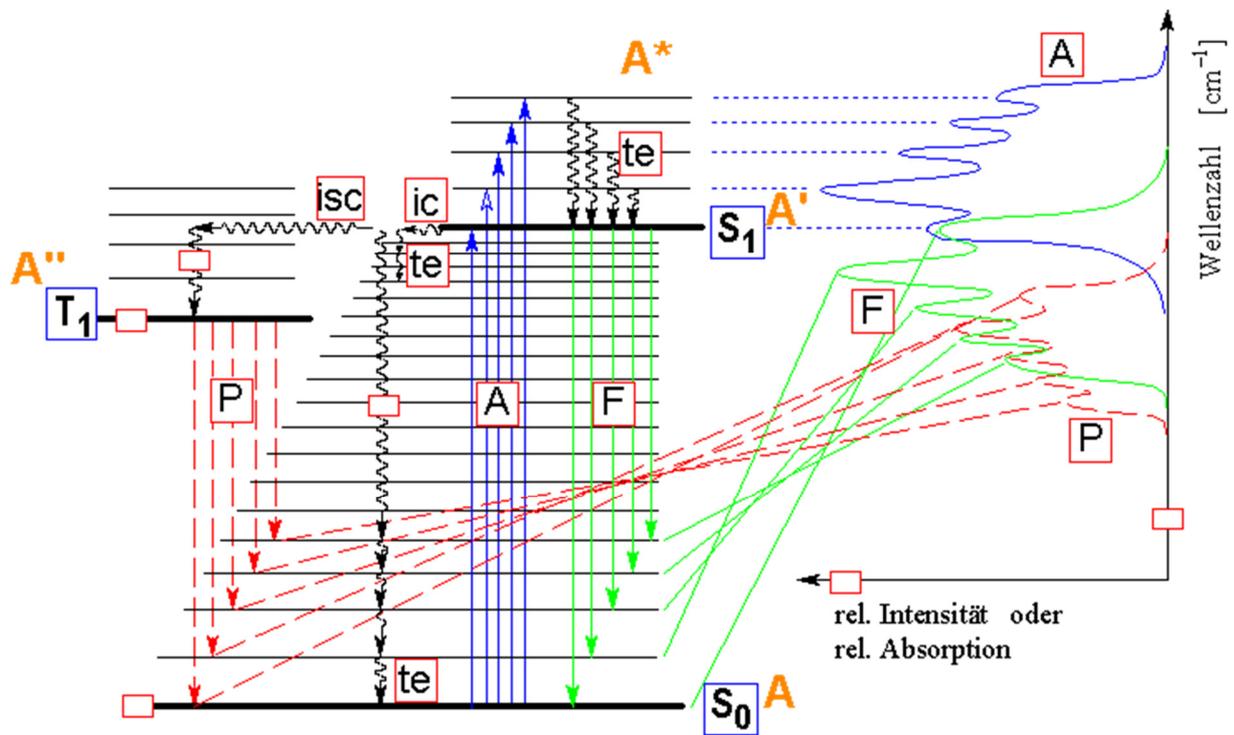
10.5 Ausgewählte Themen:

Stabilisierung Carbokation

p,o und meta Aktivierung von substituierten Benzolen

10.6 Fluoreszenz - Phosphoreszenz

Durch elektromagnetische Strahlung verursachte Übergänge sind schwer quantitativ zu beschreiben. Das Jablonski-Termschema liefert ein für den Chemiker hinreichend exaktes Bild.



Absorption von Energie [A]:

Das Molekül nimmt Strahlungsenergie auf und wechselt vom Grundzustand S_0 in einen Schwingungszustand des angeregten Elektronen-Zustands. Die Abbildung zeigt die Übergänge im Termschema und die entsprechenden Absorptionsbanden der Spektrenaufzeichnung (blaue Linien). Die Intensitäten dieses Elektronen-Schwingungsspektrums sind vom Franck-Condon-Prinzip abhängig.

Emission von Energie, **Fluoreszenz** [F]:

Das angeregte Molekül im Zustand S_1 kann nun Schwingungsenergie an seine Umgebung strahlungslos abgeben, bis es den Schwingungsgrundzustand des angeregten Moleküls erreicht (thermische Äquilibration / thermal equilibration [te]). Unter Emission von Strahlung wechselt das Molekül in einen Schwingungszustand des Elektronen-Grundzustandes S_0 . Dieser Vorgang wird **Fluoreszenz** genannt. Die den Übergängen im Termschema entsprechenden Banden sind im Fluoreszenz-Spektrum angegeben (grüne Linien).

Strahlungslose Abgabe von Energie [te]:

Statt durch Fluoreszenz kann das Molekül seine Energie auch strahlungslos abgeben. Das Molekül wechselt zunächst vom untersten Schwingungszustand des angeregten Elektronenzustands S_1 in einen höheren Schwingungszustand des Grundzustands S_0 (innere Umwandlung / internal conversion [ic]). Energie wird dann portionsweise als Wärme abgegeben bis das unterste Niveau der Schwingung des Elektronen-Grundzustands S_0 erreicht ist (thermische Äquilibration / thermal equilibration [te]).

Emission von Energie, **Phosphoreszenz** [P]:

Das Molekül kann unter Spinumkehr in den Triplett-Zustand T_1 wechseln (Interkombination / intersystem crossing [isc]). Unter strahlungsloser Abgabe von Energie wird der unterste Schwingungszustand des Triplett-Zustands erreicht, wobei **Phosphoreszenz**-Strahlung ausgesendet wird und das Molekül in einen Schwingungszustand des Elektronen-Grundzustands S_0 wechselt.

10.7 Wichtige Konzepte

Die Bewegung der Elektronen um den Kern lässt sich durch Wellengleichungen beschreiben. Die Lösungen der Wellengleichung sind die Wellenfunktionen (Atomorbitale). Das Quadrat der Wellenfunktion an jedem Punkt des Raumes ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an diesem Punkt zu finden.

s-Orbitale haben eine kugelsymmetrische Gestalt, p-Orbitale sehen wie zwei sich berührende Kugeln oder wie eine „räumliche Acht“ aus. Das Vorzeichen der Orbitale an einem Punkt des Raumes kann positiv, negativ oder null sein (Knotenebene). Mit der Zunahme der Energie des Orbitals steigt auch die Anzahl der Knotenebenen an. Jedes Orbital kann maximal von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden (Pauli-Prinzip, Hund'sche Regel).

Den Vorgang des Auffüllens von einem Orbital nach dem anderen mit Elektronen bezeichnet man als Aufbauprinzip.

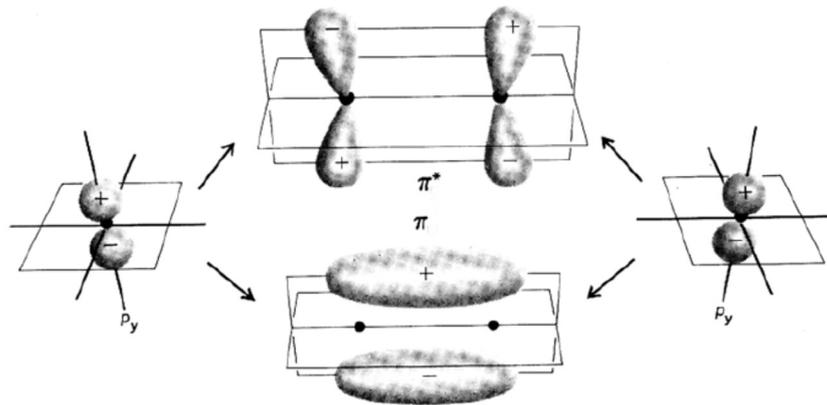
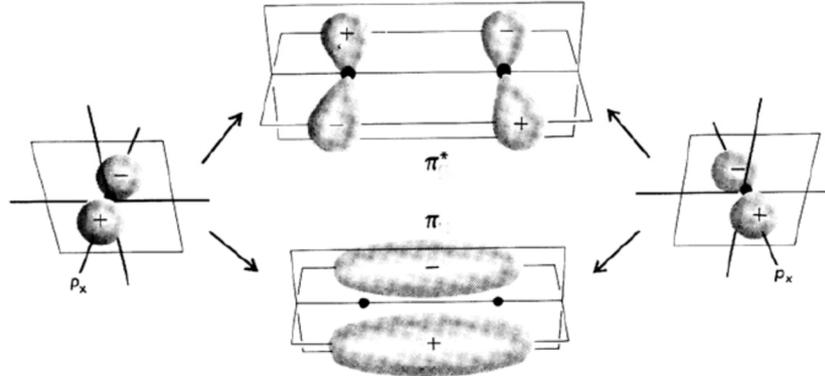
Bei der Überlappung von zwei Atomorbitalen entsteht ein Molekülorbital. Hat die Wellenfunktion der miteinander überlappenden Orbitale dasselbe Vorzeichen, entsteht ein bindendes Orbital mit niedrigerer Energie. Bei entgegengesetztem Vorzeichen der Wellenfunktion bildet sich ein antibindendes Molekülorbital mit höherer Energie, das eine zusätzliche Knotenebene zwischen den Kernen besitzt. Die Anzahl der Molekülorbitale ist gleich der Zahl der Atomorbitale, aus denen sie entstanden sind.

Bindungen, bei denen das Maximum der Elektronendichte auf der Kernverbindungsachse liegt, bezeichnet man als σ -Bindungen; Bindungen, bei denen sich die Elektronendichte ober- und unterhalb der Kernverbindungsachse befindet, als π -Bindungen.

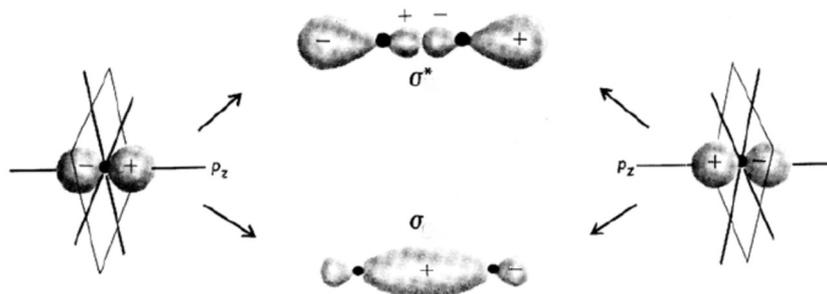
Durch mathematische Kombination von Orbitalen desselben Atoms lassen sich Hybridorbitale bilden, deren Form sich von den ursprünglichen Orbitalen unterscheidet. Durch Kombination eines s- und eines p-Orbitals entstehen zwei lineare sp-Hybride, die z. B. in der Bindung des BeH_2 benutzt werden. Aus einem s- und zwei p-Orbitalen ergeben sich drei trigonale sp^2 -Hybride, über die sich die Bindung im BH_3 erklären lässt. Kombination eines s- und dreier p-Orbitale ergibt vier tetraedrische sp^3 -Hybride, wie sie im CH_4 -Molekül vorliegen. Durch Überlappung der sp^3 -Hybridorbitale von verschiedenen Kohlenstoffatomen entsteht die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Ethan und anderen organischen Molekülen. Hybridorbitale können auch, wie im NH_3 und im H_2O , durch freie Elektronenpaare besetzt sein.

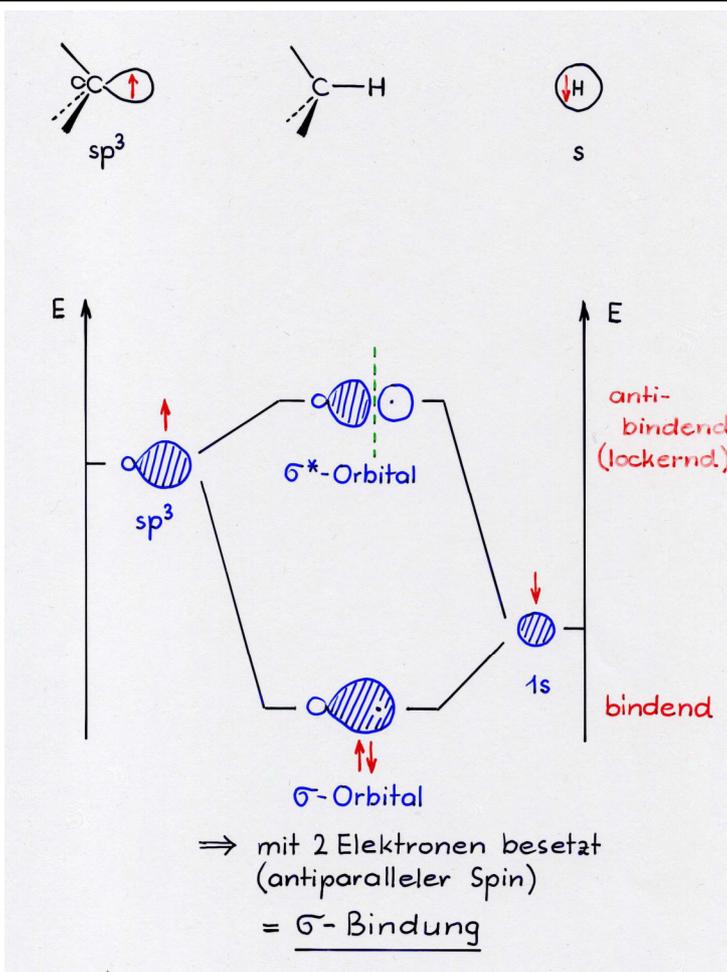
Molekülorbitale entstehend aus p – Atomorbital

- Die senkrecht zur Kernverbindungsline ausgerichteten p_x und p_y Orbital bilden spiegelsymmetrische π Orbitale:



- Die parallel zur Kernverbindungsline ausgerichteten p_z Orbitale bilden rotationssymmetrische σ Orbitale:





Zu beachten ...

- Antibindendes Orbital: NICHT zweimal umgekehrt!!
- Zwischen gleichen Atomen ... 'E-Höhe' ist gleich
- Bei C-H, 1s Orbital liegt tiefer als sp^3 resp. $2sp^3$... ?! Bergrunter resp. rauf gleiche Differenz

Bei HF gerade umgekehrt ?????????

Zusammengefasst:

- Anzahl MOs = Anzahl AOs
- s-MOs sind zylindrisch, axialsymmetrisch
- p-MOs sind ober- und unterhalb der Verbindungslinie und haben eine Knotenebene durch die Verbindungslinie
- Aufspaltung in bindende und antibindende MOs
- MOs sind über alle Atome eines Moleküls „verteilt“
- Pauli Prinzip gültig (max 2e- pro Orbital)
- Hund'sche Regel gültig
- Hybridisierung durch WW mit Nachbaratom (sp, sp², sp³)

Da das bindende MO energetisch tiefer liegt als die 1s-AO's der freien H-Atome, besetzen beide Elektronen das σ -MO, während das σ^* -MO leer bleibt. Die Bildung des Moleküls ist also mit Energiegewinn verbunden. Beweis:

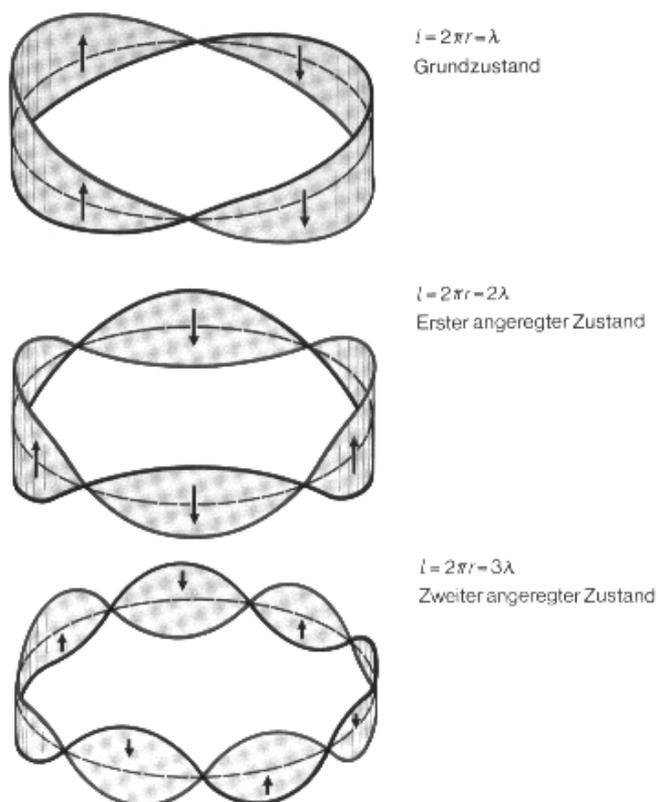


Abb. 63h: Schwingende Ringsaite im Grundzustand und in zwei angeregten Zuständen

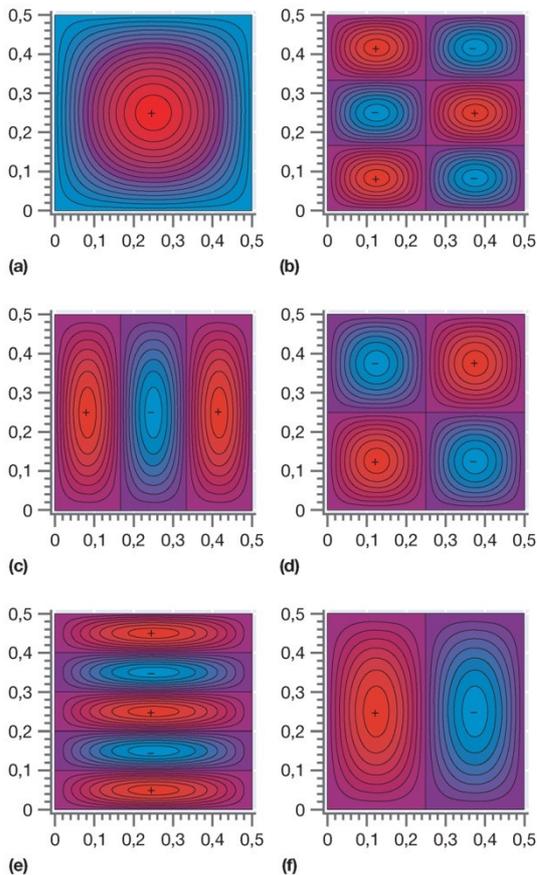
Ausgehend von den Atomorbitalen (AO) wird nun ein Molekülorbital (MO) gesucht, welches die Unterbringung der Elektronen ermöglicht, die MO's werden als Linearkombinationen der AO's betrachtet (LCAO).

Befinden sich zwei H-Atome räumlich weit voneinander getrennt, so wechselwirken die Kerne überwiegend mit dem ihnen jeweils zugeordneten Elektron, das heisst der Kern A mit dem Elektron (1) und der Kern B mit dem Elektron (2).

Die Gesamtwellenfunktion des Systems der beiden H-Atome ergibt sich dann zu

Wird der Abstand der zunächst separierten H-Atome voneinander kleiner, so treten zusätzliche Wechselwirkungen auf, nämlich die zwischen Kern A und dem Elektron (2), sowie die zwischen Kern B und dem Elektron (1).

Die Gesamtwellenfunktion des Systems der beiden H-Atome ergibt sich dann zu



Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus wurde die Wellen- oder Quantenmechanik entwickelt. Diese beschreibt die Bewegung und die Energiezustände eines Elektrons mit Hilfe von Gleichungen, die denen der mathematischen Beschreibung stehender Wellen entsprechen (siehe Abbildung 1-4). Man nennt diese Gleichungen Schrödinger-Gleichungen (nach dem österreichischen Physiker Erwin Schrödinger) oder Wellengleichungen.

Für jede Wellengleichung gibt es einen bestimmten Satz von Lösungen, die Wellenfunktionen. Das Symbol für eine Wellenfunktion ist üblicherweise der griechische Buchstabe ψ . Der Wert der Wellenfunktion ψ an jedem Punkt des Raumes um den Kern entspricht nicht direkt einer beobachtbaren Eigenschaft des Atoms. Das Quadrat der Wellenfunktion jedoch (ψ^2) beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an einem bestimmten Punkt zu finden. Lösungen der Wellengleichungen bezeichnet man auch als Atomorbitale. Aufgrund der Randbedingungen, die sich aus der physikalischen Realität des Atoms ergeben, hat die Wellengleichung nur für bestimmte Energien des Systems eine Lösung.

In der graphischen Darstellung erscheinen Wellenfunktionen als kugel- oder lappenförmige Gebilde mit positiven und negativen Amplituden und Knoten, in denen sich das Vorzeichen der Funktion ändert. Lösungen für höhere Energien haben mehr Knotenebenen als die für niedrigere Energien.

Wir wollen nun die Gestalt der Atomorbitale für das einfachste Atom, das Wasserstoffatom, betrachten, das aus einem Proton und einem Elektron besteht. Die Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie ist das 1s-Orbital

Es gelten folgende (logische) Annahmen:

Konsequenz:

Dieses Phänomen nennt man „ultraviolette Katastrophe“ - benannt nach dem hochenergetischen Bereich des Lichtspektrums.

Wie kann dieses Wissen angewandt auf das Bohrsche Atommodell übertragen werden?

Ansatz: Auf eine Bohr'sche Kreisbahn werden ganze Wellen eingepasst!

Es gilt wiederum die De-Broglie Aussage:

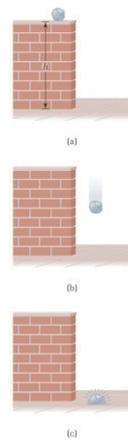
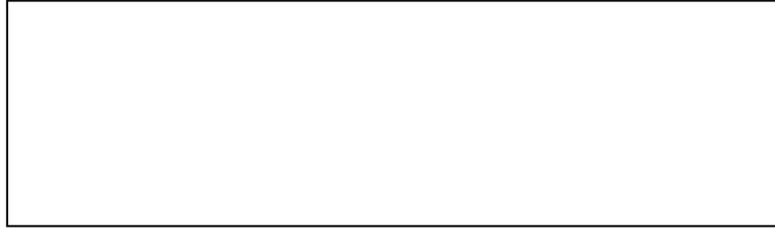
Wie lautet nun die Quantenbedingung?

Nach längerer Berechnung folgt:

Stehende Wellen

Energieumwandlung

Betrachte rechtsstehende Abbildung. Worin unterscheiden sich die Bilder und was für Energien sind vorhanden?



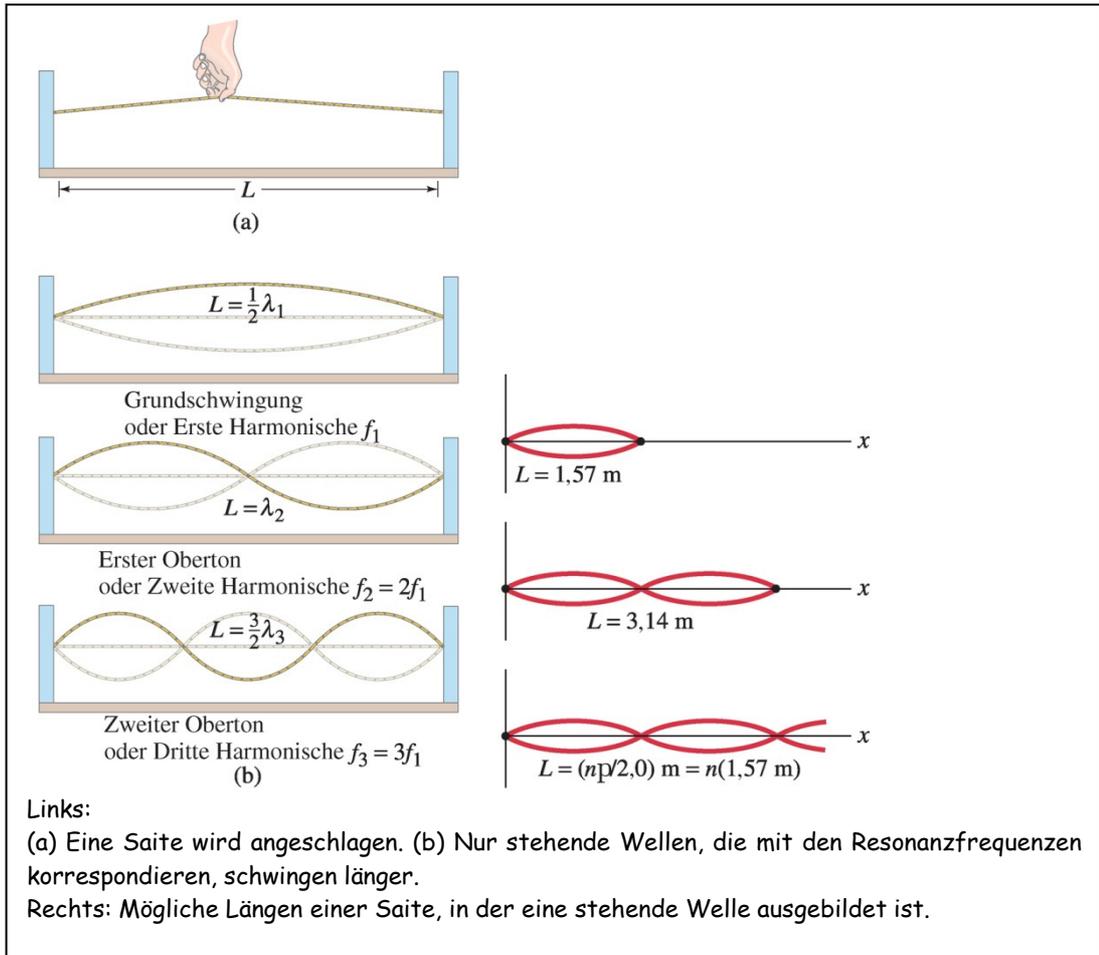
De Broglie

Aufgrund theoretischer als auch experimenteller Befunde gilt folgender Dualismus

Welche Wellenlänge entspricht ...

a) einem Tennisball mit einer Masse von 50g, der mit 108 km/h fliegt.

b) einem Elektron, das auf einer Bahn im Wasserstoffatom nach der Bohr'schen Theorie mit $2.19 \cdot 10^6$ m/s fliegt. ($m = 9.11 \cdot 10^{-28}$ g).



Das Lernziel dieser Unterrichtseinheit beinhaltet folgende Punkte:

ueber mo etc. scheint gut zu sein.

http://ac16.uni-paderborn.de/lehveranstaltungen/_aac/vorles/skript/kap_4/kap4_1/

chelate:

<http://www.ilpi.com/organomet/coordnum.html>

viele experimente ...

<http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/complex/allbottlesmsiedefault.html>

Guter Startpunkt, wichtige Fragen ...

<http://wwwcs.uni-paderborn.de/cs/ag-madh/WWW/ziegler/qm.html>

<http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/vlu/Physik/Quantenmechanik/Atomphysik/index.html>

<http://www.tgs-chemie.de/alkene.htm>

http://images.google.ch/imgres?imgurl=http://www.ccc.de/congress/2004/fahrplan/event/images/81.jpg&imgrefurl=http://www.ccc.de/congress/2004/fahrplan/speaker/110.en.html&h=99&w=103&sz=4&hl=de&start=46&usg=__U8KzVjyvayZavytvBJoRb0XbkAg=&tbnid=HzvWyE7LIMAS-M:&tbnh=80&tbnw=83&prev=/images%3Fq%3Dquantenmechanik%26start%3D40%26gbv%3D2%26ndsp%3D20%26hl%3Dde%26sa%3DN

ⁱ Quelle: http://alles-ist-relativ.de/Lehrgang/Kapitel_7/Kap_7.html

ⁱⁱ <http://www.physica.ch/skripte.html>