

Mehr Quantentheorie

Vom Atombau bis zum Sehvorgang

Übersicht	A2.1
Vorgehen	A2.1
Lernziele von Additum 2	A2.2
A2.1 Atombau und Spektrallinien	A2.3
A2.2 Was die Welt im Kleinen zusammenhält	A2.10
A2.3 Quantenphysik in Lebewesen	A2.20
Lösungen zu den Aufgaben	A2.25

Übersicht

Hier führen wir Kapitel 2 weiter. In A2.1 werden die Elektronenorbitale die Sie schon im Chemieunterricht kennengelernt haben, mit der Quantenmechanik begründet. Danach lernen sie die Grundlagen der chemischen Bindung von Atomen kennen. Im letzten Abschnitt spannen wir den Bogen weiter zu Anwendungen der Quantenmechanik in der Biologie: der Sehprozess und die Photosynthese.

Vorgehen

Erinnern Sie sich bitte noch mal an die Versuchsergebnisse von Kapiteln 2. Dann studieren Sie die Lernziele. Nun können Sie mit dem Abschnitt A2.1 beginnen und in die Welt der Chemie und Biologie eintauchen.

Lernziele von Additum 2

- Sie können das Wasserstoffatom quantenmechanisch diskutieren und die Bedeutung der „Bohrschen Bahnen“ erläutern.
- Sie können einem Kollegen erläutern, wie die chemische Bindung mit der Quantenmechanik verstanden werden kann.

A2.1 Atombau und Spektrallinien

Ein vielversprechender Titel, werden Sie vielleicht denken. Er verspricht wohl etwas *zu* viel. Wir werden nämlich nur die Grundzüge des Atombaus diskutieren. "Atombau und Spektrallinien" hiess auch das Buch von Arnold Sommerfeld, das seit 1919 in vielen, immer wieder umgearbeiteten Auflagen erschienen ist. Umgearbeitet werden mussten nicht die spektroskopischen Grundlagen: Seit etwa 1850 wusste man mehr und mehr darüber, welche Elemente unter welchen Bedingungen welche Lichtwellenlängen emittierten. Die *theoretische Begründung* wechselte immer wieder. Sommerfeld, der übrigens die Drehimpuls-Quantenzahl eingeführt hat, musste von seinen anschaulichen Atommodellen mit elliptischen Elektronenbahnen 1926 Abschied nehmen. Auch Sie müssen jetzt das Bohr'sche Atommodell endgültig begraben.

Bisher haben Sie in diesem Leitprogramm sehr wenig über Atome gelernt. Im Kapitel 3 haben wir Sie damit beruhigen können, dass es Atome wirklich geben kann. Die Unschärferelation - "*Schrödingergleichung des armen Mannes*" - verhindert bekanntlich, dass das Elektron in den Kern stürzt. Dabei haben wir sowohl die Atomgrösse als auch die Energie des gebundenen Elektrons einigermassen richtig abschätzen können. Nun etwas mehr!

Vorher erinnern wir Sie daran, dass Sie sich in der Aufgabe A 1.8 über die Farbzentren bereits mit dem Problem der Atomphysik auseinandergesetzt haben: Die Potentialtöpfe in Atomen sind *dreidimensional*! Die Schrödingergleichung für den einfachsten Fall, das Elektron im Wasserstoffatom, ist grundsätzlich nicht anders als in den bekannten Fällen. Das Elektron wird durch die Coulomb-Kraft an den Kern gebunden. Das zugehörige Potential $V(r)$ ist zentralsymmetrisch und hat den Wert:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad e = \text{Elementarladung}$$

Dementsprechend lautet die auf drei Dimensionen ausgebaute Schrödingergleichung:

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right\} \psi(x,y,z) = \frac{2m}{(\hbar/2\pi)^2} \left[\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right] \psi(x,y,z)$$

Sie sehen, dass nun drei Ableitungen in die drei Raumrichtungen auftauchen. Doch die Atome sind leider nicht würfelförmig. Deshalb übersteigt die vollständige Bearbeitung erneut unsere Kapazitäten. Mit unserem Wissen über gebundene Zustände in einer und in zwei Dimensionen können wir ohne Rechnung bereits folgende Aussagen machen:

- Die Zustandsfunktionen des Elektrons im Coulomb-Potential des Kerns werden räumliche Symmetrie-Eigenschaften und bevorzugte Frequenzen haben, ähnlich wie die Schall-schwingungen in einem quaderförmigen Raum (Badezimmer...)
- Die räumlichen Zustandsfunktionen sind durch *drei Quantenzahlen* charakterisiert: eine Energiequantenzahl n und eine Drehimpulsquantenzahl l wie bisher. Zusätzlich taucht eine dritte Quantenzahl auf.
- Die dritte Quantenzahl hat damit zu tun, dass der Drehimpulsvektor im Raum verschiedene Richtungen annehmen kann.

Die vollständige Lösung der Schrödingergleichung auf Hochschulstufe benützt die sogenannten Kugelfunktionen $\psi(r, \theta, \phi)$, die der Kugelsymmetrie des Potentials besonders angepasst sind. $\psi(r, \theta, \phi)$ sind Funktionen des Abstandes r vom Kugelzentrum, der

"geographischen Breite θ " und der "geographischen Länge ϕ ". Länge und Breite sind auf eine z -Achse bezogen, die in Richtung "Nordpol" weist.

So wie der Kreis keinen Anfang hat, besitzt die Kugel von Natur aus *keine Pole*. Die erwähnte z -Achse zeigt also vorerst in eine *beliebige Richtung*. Erst wenn das kugelsymmetrische Atom in ein lineares Feld gebracht wird, gibt es eine ausgezeichnete Richtung. In Bezug auf eben diese Richtung muss die Lage des Drehimpulsvektors festgelegt werden. Der häufigste Fall ist ein äusseres Magnetfeld, wie beim Quanten-Hall-Effekt. Es kann aber auch ein elektrisches Feld sein oder ein benachbartes Atom, das experimentell die z -Achse erzeugt.

Ausgehend vom Beispiel des Quanten-Hall-Effekts werden Sie vermutlich akzeptieren, dass die neue Quantenzahl *magnetische Quantenzahl* m_l heisst. Sie gibt an, wie viele Drehimpulseinheiten vom Betrag $\hbar/2\pi$ die z -Komponente des Drehimpulses eines bestimmten Zustands besitzt. Beweisen können wir das nicht.

Vermutlich haben Sie bereits aus dem Chemieunterricht eine gewisse Vorstellung, welche geometrischen Eigenschaften die verschiedenen Zustandsfunktionen des Elektrons im H-Atom besitzen. Anstatt "Wahrscheinlichkeitsverteilung" ist in der Chemie der Begriff "Orbital" in Gebrauch.



Aufgabe A2.1: Orbitale

Suchen Sie in Ihrem Chemiebuch nach dem Stichwort "Orbitale" oder "Elektronenwolken" beim Wasserstoff.

Versuchen Sie auf Grund der Symmetrie bei einigen Orbital-Bildern jeweils die Quantenzahlen n und l anzugeben.

Bei der Arbeit mit den Bildern haben Sie wohl festgestellt:

- Die Energie- oder Haupt-Quantenzahl n beschreibt wieder Anzahl der radialen, kugelförmigen Knotenflächen inklusive derjenigen im Unendlichen: $n = 1, 2, 3 \dots$. Die Chemiker sprechen von den verschiedenen Elektronen-"Schalen" und bezeichnen sie aus historischen Gründen mit den Buchstaben K, L, M usw.
- Die Drehimpuls-Quantenzahl durchläuft die Werte $l = 0, 1, 2 \dots (n-1)$. (Diese Limite ist nichttrivial.) Das l zeigt an, wieviele nicht-radiale Knotenflächen in der Zustandsfunktion auftreten. Wiederum aus historischen Gründen charakterisieren die Chemiker ihre Orbitale mit den Buchstaben s, p, d ... Genauer als bloss "s" ist die Bezeichnung 1s für den Grundzustand mit $n = 1$ und $l = 0$.
- Für die magnetische Quantenzahl gilt folgende, einleuchtende Bedingung: $m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$. Denn für die Drehbewegung gibt es ja beide Umlaufsinne.

Ist Ihnen aufgefallen, dass im Grundzustand 1s der Drehimpuls = 0 ist? Das Elektron "kreist" also weder links- noch rechtsherum; eher schon: in beiden Richtungen zugleich. Es ist sowieso "überall und nirgends". Am wahrscheinlichsten aber ist es im Zentrum, denn es gibt keinen Grund, weiter aussen zu verweilen. Merken Sie sich unbedingt:

Das schöne, anschauliche Bild mit dem Elektron, das um den Kern kreist,
stimmt mit der Natur nicht überein.

Niels Bohr hat schon 1913 gesagt, sein Modell sei bloss *ein Ansatz*,
um auf die richtigen Werte der Spektrallinien zu kommen.

Sie sind nun soweit vorbereitet, dass Sie sich eingehender mit dem Wasserstoffatom beschäftigen können. Lesen Sie die folgenden Aufgabenstellungen zumindest sorgfältig durch:



Aufgabe A2.2: Dreimal Ionisationsarbeit

Historisch wichtig war, die Energie des Grundzustandes vorhersagen zu können. Diese Energie ist gleich der experimentell messbaren Ionisationsarbeit. Das ist die Arbeit, die nötig ist, um das Elektron aus seiner Bindung zu befreien. Zahlenmässig richtige Antworten kann man mit verschiedenen, historisch bedeutsamen, aber aus quantenmechanischer Sicht falschen Ansätzen bekommen:

- Man lässt ein Elektron klassisch kreisen und gibt ihm im Grundzustand eine Drehimpulseinheit.
- Man ordnet dem Elektron eine geschlossene, eindimensionale de Broglie-Welle zu.
- Das Elektron hat als Gesamtenergie die Summe von kinetischer und potentieller Energie: $E = p^2/2m - e^2/4\pi\epsilon_0 r$. Mit den Unschärfen $\Delta p \approx p$ und $\Delta r \approx r$ sowie der Unschärferelation in der Form $\Delta r \Delta p \geq h/2\pi$ ergibt sich eine Untergrenze für die Energie E als Funktion der radialen Ortsunschärfe Δr . Durch Differenzieren erhalten Sie das Minimum dieser Funktion und die zugehörige minimale radiale Ortsunschärfe Δr_{min} .

- Kritisieren Sie die drei Ansätze aus der Sicht der Quantenmechanik.
- Berechnen Sie auf eine der drei Arten die Ionisationsarbeit.

Vermutlich möchten Sie nach dem langen Anmarschweg doch noch etwas Präziseres über die Energie des Grundzustands des Wasserstoffs erfahren. Und weil die Energiequantenzahl primär vom *radialen* Verhalten der Zustandsfunktion abhängt, können wir Ihnen für die Lösung des Problems folgenden Ansatz bieten:

$$\psi_1(x, y, z) \approx \psi_1(r, \theta, \phi) = \psi_1(r) \cdot F(\theta, \phi)$$

$$\text{wobei } \psi_1(r) = A e^{-r/a} \quad \text{und} \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Kümmern Sie sich nun nicht weiter um die Funktion F . Nehmen Sie, wenn Sie Lust haben, die Funktion $\psi_1(r)$, leiten Sie mit der Kettenregel nach x , y und z ab, und setzen Sie Ihre Ergebnisse in die Schrödingergleichung ein. Sie werden feststellen, dass $\psi_1(r)$ tatsächlich eine Zustandsfunktion ist. Wie bei der Untersuchung des harmonischen Oszillators können wir nur andeuten, dass $\psi_1(r)$ den *Grundzustand* beschreibt. Wie wir weiter oben betont haben, ist das Elektron am wahrscheinlichsten im Zentrum zu finden. Dass sein Grundzustand den Dreh-

impuls 0 besitzt, würde erst die Funktion F zeigen, bleibt also ausserhalb unserer mathematischen Reichweite.

Der erfolgreiche Ansatz $\psi_I(r)$ liefert zumindest - nach einem Prozedere wie beim harmonischen Oszillator - die Bedingungen für a_I und für E_I :

$$a_1 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \quad \text{und} \quad E_1 = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$

E_I , die Energie des Grundzustandes, ist nichts anderes als die Ionisationsarbeit für atomaren Wasserstoff: 13.6 eV = 1.3 MJ pro mol. Die Grösse $a_I = 53 \text{ pm} \approx 0.5 \text{ \AA}$ besitzt die Dimension einer Länge, wie schon aus ihrer Rolle im Ansatz klar wird. Dies ist der sogenannte "Bohr'sche Radius". Stellen Sie sich, wie schon erwähnt, nicht einen Bahnradius vor. Nehmen Sie a vielmehr als das fundamentale Längenmass in atomaren Dimensionen.

Atombau

Schon der Wasserstoff sprengt unsere mathematischen Möglichkeiten! Mit zwei und mehr Elektronen tauchen zwei grundsätzlich neue Schwierigkeiten auf:

- Weil mehrere Ladungen zusammenwirken, gibt es kein kugelsymmetrisches Potential.
- Wenn mehrere Elektronen vorhanden sind, haben wir ein quantenmechanisches Mehrteilchensystem vor uns. Wie muss man die Schrödingergleichung erweitern?

Im Fall der Alkaliatome können wir jedoch mit etwas Phantasie über die Zustandsfunktion des äussersten Elektrons spekulieren: Das äusserste Elektron verspürt im Grossen und Ganzen ein zentralsymmetrisches Coulomb-Potential mit der Gesamtladung $+e$, denn die inneren Elektronen kompensieren alle Protonen ausser einem.



Aufgabe A2.3: Alkali-Energieniveaux

Bei Atomen von höherer Ordnungszahl wird durch Elektronen aus den unteren Schalen die elektrostatische Anziehung des Atomkerns für ein äusseres Elektron abgeschirmt. - Was hat dies wohl für einen Einfluss auf die möglichen Energieniveaux des äussersten Elektrons?

Die Struktur des Periodensystems physikalisch zu begründen, vermag unsere Einteilchen-Schrödingergleichung nicht. Wie Sie möglicherweise im Chemieunterricht gelernt haben, spielt zusätzlich das sogenannte *Pauli-Prinzip* eine zentrale Rolle. Es bezieht sich auf den Spin von Quantenobjekten. Diese Grösse können Sie sich - bloss zur Veranschaulichung - als Drehimpuls um eine eigene Achse vorstellen. Durch den Spin werden alle Quantenobjekte in zwei Klassen eingeteilt: Elektronen, Protonen, Neutronen usw. besitzen Spin $\pm 1/2$ (nicht vorstellbar); die Photonen und andere Objekte besitzen den Spin ± 1 . Das Pauli-Prinzip bezieht sich nur auf die erste Klasse. Es sagt, dass in der Natur jedes Spin-1/2 - Objekt in einem separaten Quantenzustand sein muss.



Wolfgang Pauli: Er war ab 1933 Professor für theoretische Physik an der ETH

Im Helium-Atom erlaubt das Pauli-Prinzip ein zweites Elektron in einem Orbital des Grundzustandes, wenn dieses einen umgekehrten Spin aufweist. Komplizierter ist die Begründung der für die Chemie wichtigen *Oktett-Regel*: "Atome mit acht Elektronen im äussersten Orbital sind chemisch besonders stabil und reaktionsträge." Man spricht in dem Fall von einer "Edelgaskonfiguration".

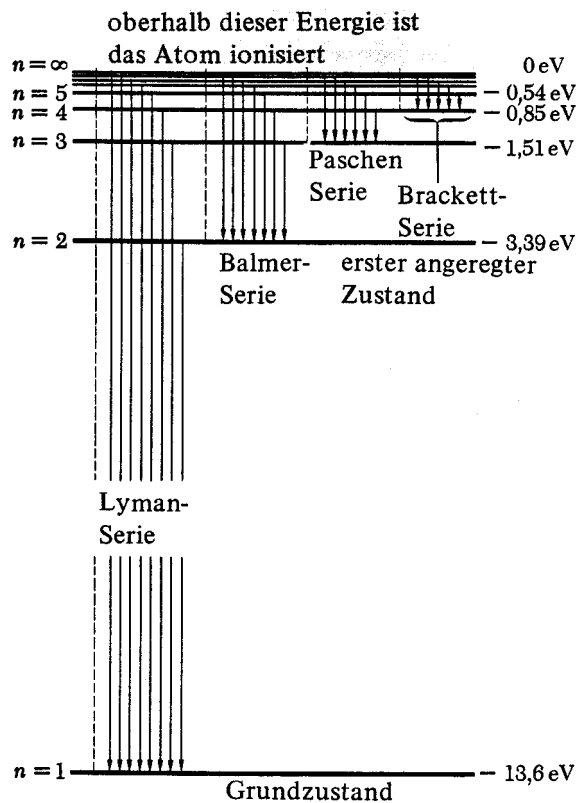
Das Periodensystem entsteht primär dadurch, dass jeweils das neunte Elektron in eine ganz andersartige Zustandsfunktion hinein muss, eine mit einer grösseren Energiequantenzahl. Die Folge ist eine geringere Tiefe im Potentialtopf und eine grössere Wahrscheinlichkeit dafür, das Elektron weiter vom Zentrum entfernt anzutreffen. Dies wird in Anlehnung an Bohr als "neue Schale" bezeichnet.

Spektrallinien

Die scharfen Linien in den Spektren sind schon ab etwa 1800 beobachtet worden. Mit zunehmender Verbesserung der Wellenlängenmessungen stellte sich die Frage nach quantitativen Gesetzmässigkeiten. *Johann Jakob Balmer*, Gymnasiallehrer für Kunstfächer in Basel und Zahlenmystiker, fand 1885 eine erste Regel für einige Wasserstofflinien:

$$\lambda_n = Cn^2/(n^2-4).$$

Zuvor hatte schon W. Hartley darauf aufmerksam gemacht, dass die Betrachtung des Kehrwertes $1/\lambda$ auf interessante Gesetzmässigkeiten führt. Die Balmer-Regel schreibt man deshalb besser als $1/\lambda_n = R/4 - R/n^2$. 1900 entdeckte Paschen und später Ritz ähnliche Gesetzmässigkeiten. Alle hatten vorerst bloss beschreibenden Wert. Verschiedene Physiker suchten nach Atommodellen zur Erklärung der Spektral-Regeln. Niels Bohr war 1913 als erster erfolgreich. Aber erst die Quantenmechanik lieferte die heute noch gültige Begründung.



Figur A2.1: Energieniveaux und Spektrallinien des Wasserstoffatoms.
(aus Wichmann 1975)

Die senkrechten Pfeile symbolisieren mögliche Übergänge mit Abstrahlung von elektromagnetischer Energie. Diese Übergänge wurden in vier Serien geordnet und nach Pionieren auf dem Gebiet der Spektroskopie benannt. Die Lyman-Serie liegt im ultravioletten Bereich und wurde deshalb erst nach der Balmer-Serie entdeckt. Die Paschen- und die Brackett-Serie ergeben Infrarotstrahlung.

A 2.2 Was die Welt im Kleinen zusammenhält

Ihnen ist vertraut, dass Goethes Faust wissen möchte, was "die Welt im Innersten zusammenhält". In diesem Abschnitt können wir natürlich keine Antwort auf diese umfassende Frage anbieten. Bekanntlich dominiert im Grossen, in den Sternen und Galaxien die *Gravitation*. Und im Kleinen, in den Atomkernen und den Nukleonen, beherrschen die starke Wechselwirkung und die *Gluonen* das Feld. Hier geht es "nur" um die mittleren Dimensionen, um den Zusammenhalt von Molekülen und Kristallen, um die Bindungskräfte der Chemie. Doch bereits in diesem kleinen Ausschnitt aus der Welt ist die Vielfalt noch gross genug:

In der Physik spricht man von den anziehenden Kräften:

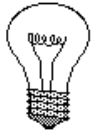
- *Adhäsion* - Adhäsionsantrieb bei der Eisenbahn, Zusammenkleben von Kunststofffolien, Flicker mit Klebstoff usw. Mit "Adhäsion" oder Haftreibung bezeichnet man allgemein die Kraft zwischen zwei verschiedenen Körpern.
- *Kohäsion* - Zusammenhaften der Wassermoleküle in einem Tropfen, Zugfestigkeit eines Metalls, Zusammenhaften der Bestandteile von Holz usw.

Solche Kräfte können als Überlagerung von sehr vielen Einzel-Kräften betrachtet werden, die von den elektrischen Ladungen an den Grenzflächen ausgehen. Weil *sehr viele Objekte* beteiligt sind, ist eine theoretische Analyse äusserst komplex. Die Grundprinzipien werden bereits beim Studium der Verhältnisse in den reinen Stoffen der Chemie sichtbar:

In der Chemie bevorzugt man etwas Globales, die Bindungen:

- *Ionenbindung* - Beispiele: Kochsalz NaCl , "Katzengold" = Pyrit FeS , Kupfervitriol CuSO_4 . Allgemein: Bindung zwischen Atomen dadurch, dass einzelne Elektronen vollständig vom einen zum andern Atom wechseln.
- *Elektronenpaarbindung* - Beispiele: Wasserstoff H_2 , Methan CH_4 , und andere "Normal"-Moleküle; Diamant C und andere "Riesen"-Moleküle. Allgemein: Bindung zwischen zwei oder mehreren Atomen durch Elektronen, die beiden oder vielen Atomen gemeinsam angehören.
- *Metallische Bindung* - Beispiele: Silber Ag , Kalium K , usw. Allgemein: Bindung zwischen vielen Atomen, bei denen einzelne (Leitungs-)Elektronen praktisch frei durch den ganzen Kristall schwirren können.

Grundlegend ist, dass die Natur gebundene Zustände der äusseren Elektronen mit "*günstiger Geometrie*" erlaubt. Solche Elektronen "gehören dann zugleich zu mehreren Atomen". Sie "erzeugen anziehende Kräfte". Sie sorgen für einen Zustand mit einem Energieminimum. In *kovalenten* Bindungen sind die Orbitale vollkommen symmetrisch. In ionischen Bindungen sind sie extrem asymmetrisch, so dass man sich üblicherweise vorstellt, das Elektron sei vollständig zum anderen Atom hinübergewechselt. Und in der metallischen Bindung sind die Orbitale der Leitungselektronen über den ganzen Kristall ausgebreitet. Wer Bindungen berechnen will, muss in der Schrödingergleichung die Coulombkräfte sämtlicher Objekte berücksichtigen. Das Finden der Lösungen wird dadurch erschwert, dass zusätzliche, hier bisher nicht erwähnte Symmetriebedingungen erfüllt sein müssen.



Wir fassen zusammen:

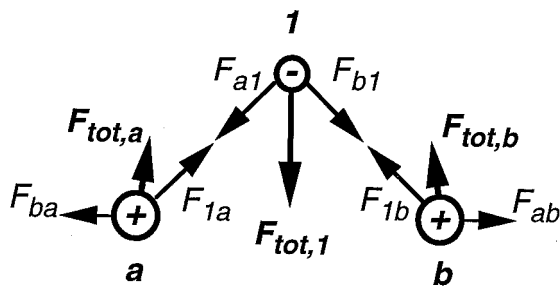
- Alle chemischen Bindungen beruhen letztlich auf den anziehenden Coulomb-Kräften zwischen den negativen Elektronen und den positiven Atomrümpfen. Die Bindungstypen werden durch unterschiedliche Geometrien der Orbitale verständlich.
- Die Quantenmechanik kann Orbitale und Energien vorhersagen. Neue Schwierigkeiten ergeben sich dadurch, dass die Wechselwirkungen mehrerer Teilchen berücksichtigt werden müssen.

Wieso ist das H_2^+ -Molekül möglich?

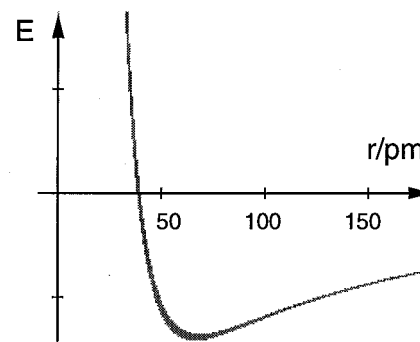
Wir beginnen unser Studium der chemischen Bindung selbstverständlich mit dem einfachsten Fall, dem H_2^+ -Molekül-Ion. Es besteht aus zwei Protonen und einem Elektron. Es ist offenbar stabiler, als ein neutrales H-Atom und ein einzelnes Proton. Das Experiment zeigt nämlich, dass bei der Bildung eines H_2^+ -Moleküls eine Energie von 2.8 eV frei wird: Dies ist überraschend viel! Wir wollen diese Erscheinung auf drei Ebenen verstehen:

1) Es gibt Ladungsverteilungen, die netto zu anziehenden Kräften führen

In der Figur 9 sind zwei verschiedene Ladungsanordnungen skizziert, die netto zu anziehenden Kräften zwischen den beiden Protonen führen. Skizzieren Sie doch selber eine dritte! (Selbstverständlich ist es nicht korrekt, die drei Quantenobjekte voll lokalisiert aufzuzeichnen. Besonders das leichte Elektron benötigt gemäss der Unschärferelation viel Raum.)



Figur A2.2: Anziehende Kräfte auf 3 Teilchen



Figur A2.3: Pot. Energie des H_2^+ -Moleküls

2) Es gibt Ladungsverteilungen, welche die potentielle Energie minimalisieren:

Wir untersuchen die potentielle Energie des Systems als Funktion des Abstandes r zwischen den beiden Protonen: (Figur A2.2) Zuerst denken wir uns als eine Extremsituation ein neutrales H-Atom und ein sehr weit davon entferntes Proton. Die Energie dieser Anordnung mit $r \rightarrow \infty$ wählen wir als Nullniveau. Sodann denken wir ein aus einem Beschleuniger stammendes Proton tief ins H-Atom hineingeschossen: dies führt zu einer sehr hohen potentiellen Energie für $r \rightarrow 0$.

Zwischen den beiden Extremen gibt es Abstände mit negativer Energie, wie Sie aus der klassischen Physik wissen: Ein neutraler Wasserstrahl wird von einem geladenen Stab angezogen unabhängig von dessen Ladungsvorzeichen. Allgemein gilt, dass polarisierbare Objekte in

einem inhomogenen elektrischen Feld zur Gegend maximaler Feldstärke hingezogen werden. Hier ist das *H-Atom polarisierbar*, und das Proton erzeugt ein inhomogenes Feld. (Allerdings muss erwähnt werden, dass diese klassische Anziehung nur in grossen Entfernungen dominiert und nicht die chemische Bindung bei kleinen Abständen zu erklären vermag. Die chemische Bindung kann letztlich *nicht* mit der klassischen Elektrizitätslehre erklärt werden!)

Zwischen den beiden Extremen muss ein Abstand r_0 mit minimaler Energie liegen. Das ist der Abstand der beiden Protonen im H_2^+ -Molekül-Ion. Experimente liefern $r_0 = 106 \text{ pm}$. Selbstverständlich wird das Orbital des Elektrons in dieser Situation beide Protonen symmetrisch umfassen.

3) Breite, flache Potentiale minimieren die Lokalisierungsenergie:

Die Unschärferelation vermittelt auch im Fall des H_2^+ -Molekül-Ions ein tieferes Verständnis ohne mühsame Rechnung. Steht einem Elektron mehr Raum Δx zur Verfügung, kann seine Impulsunschärfe Δp und damit sein Impuls und seine kinetische Energie abnehmen. Die beiden Protonen liefern nun dem Elektron einen Potentialtopf der Grössenordnung r_0 . Wenn der zugehörige Raum ausreichend ist, liefert die aus der Vergrösserung des Orbitals gewonnene Energie die nötige Coulomb-Arbeit zur Annäherung der Protonen. Aus dem Atom-Orbital wird dabei ein Molekül-Orbital.

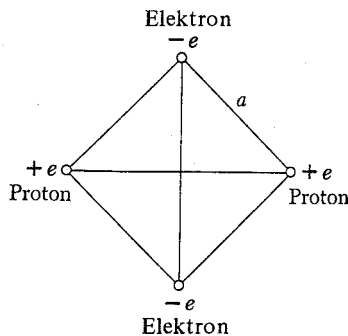
Die Elektronenpaarbindung im H_2 -Molekül.

Im vorangegangenen Abschnitt haben Sie Ihr Verständnis für das Auftreten von chemischen Bindungen ausgebaut. Jedoch: Die erwähnten Zustandsfunktionen haben wir bisher nicht rechnerisch erfassen können. Und das Wasserstoff-Molekülion ist speziell einfach. Zentral sind in der Chemie nämlich die Elektronenpaarbindungen: *Zwei Elektronen* müssen mitspielen, das Pauliprinzip ist zu berücksichtigen. Bevor wir diese Aufgabe jetzt in Angriff nehmen, müssen wir Ihnen gestehen, dass wir weiterhin vereinfachen. Wir vernachlässigen die magnetischen Momente von Protonen und Elektronen usw. Es ist so noch anstrengend genug.

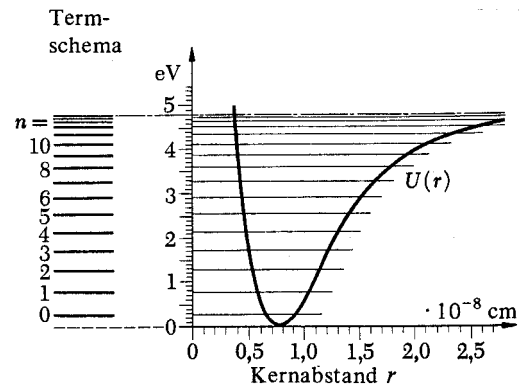
Wir werden die Elektronenpaarbindung auf zwei Arten quantenmechanisch bearbeiten. Zuerst werden wir voraussetzen, dass die Ladungsverteilung im gesuchten Molekül zu einem Potentialtopf führt. Diesen dürfen wir angenähert als harmonisch betrachten und deshalb die Kenntnisse aus dem Kapitel 2.4 anwenden. Dann aber beginnen wir an der Basis, bei der Schrödingergleichung.

1) Das H_2 -Molekül als System mit einem *Potentialtopf*:

Wir gehen davon aus, dass es auch mit *zwei* Elektronen Ladungsverteilungen gibt, die netto zu anziehenden Kräften führen. In Figur A2.3 ist ein Beispiel angegeben. Dass die vier Teilchen nicht etwa vollständig zusammenstürzen, verhindert selbstverständlich die Unschärferelation. Zu diesen Kräften gehört ein Potentialtopf. Er ist in Figur A2.4 eindimensional als Funktion des Abstandes r zwischen den beiden Protonen dargestellt. *Theoretische* Überlegungen zu Begründung der speziellen Form stellen wir später an. Hier gehen wir von den Ergebnissen der *Experimentatoren* aus: Es *gibt* einen Potentialtopf. Er weist eine Tiefe von -4.8 eV auf. Dann haben die beiden Protonen einen Abstand von 74 pm . (Beachten Sie, dass die Elektronenpaarbindung kürzer ist als die Einfachbindung beim H_2^+ -Molekül-Ion. Das ist eine Folge der grösseren Stabilität.)



Figur A2.4: Anziehende Gesamtkraft

Figur A2.5: H₂-Molekül-Potentialtopf

Der Potentialtopf ist ums Minimum herum parabelförmig, denn die Bindungskraft lässt sich näherungsweise durch ein lineares Kraftgesetz $F(r) = -k(r - r_0)$ erfassen. Das Wasserstoffmolekül kann demnach angenähert als harmonischen Oszillator betrachtet werden. (Sie dürfen sich zur Veranschaulichung vorstellen, dass die beiden Protonen durch eine Feder mit der Konstanten k im Abstand r_0 zusammengehalten werden. Die beiden Elektronenmassen spielen im Vergleich zu den zwei Protonenmassen, total $3.3 \cdot 10^{-27}$ kg, keine Rolle.)

Die Modellierung des H₂-Moleküls als harmonischen Oszillator erlaubt uns nicht, Aussagen über die Elektronenorbitale zu machen. Wir können aber mit unserem Wissen über den quantenmechanischen harmonischen Oszillator aus dem Kapitel 2.4 die Lage der niedrigsten *Energie-Niveaux* bestimmen und damit unser Modell testen. Wir wissen:

$$\text{Wenn } V(x) = 1/2 \cdot kx^2 \text{ ist, dann wird } E_n = (n - 1/2)(h/2\pi)\omega.$$

Wesentlich ist die Federkonstante k , die auch als Öffnungsmass der Potential-Parabel auftritt. Die Federkonstante k beschreibt nicht nur "Kraft pro Länge", sondern auch "Bindungsenergie pro Abstandsquadrat". Wir nehmen an, die unbekannten Grössen Bindungsenergie und Abstand des *Moleküls* seien von derselben Grössenordnung wie diejenigen beim bekannten Wasserstoffatom. Die Bindungsenergie sei etwa $E_I = 13.6$ eV, und die Molekülgrösse sei etwa $a_I = 53$ pm. Aus der Gegenüberstellung von

$$k/2 = E_I/a_I^2$$

resultiert eine Federkonstante von $k \approx 3000$ N/m. (In der Nähe der 500 N/m, die in der Chemie als typisch angenommen werden und mit den Daten von Figur A2.4 übereinstimmen. Wir haben die richtige Grössenordnung!) Der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand beim H₂-Molekül muss demnach folgenden Wert aufweisen:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = (2 - 1/2)(h/2\pi)\omega - (1 - 1/2)(h/2\pi)\omega = (h/2\pi)\omega.$$

Dabei steckt das Spezifische im Wert von ω , denn es gilt $\omega = \sqrt{k/m}$. Bei der Rechnung dürfen wir für m nur eine Protonenmasse nehmen, denn das Molekül schwingt symmetrisch um den Schwerpunkt, den Mittelpunkt. Setzen wir die Werte ein, erhalten wir

$$\omega = 1.3 \cdot 10^{15} \text{ Hz und } \Delta E = 0.87 \text{ eV.}$$

Die Wellenlänge von elektromagnetischer Strahlung mit den Energiequanten, die zum Übergang zwischen E_2 und E_1 gehören, liegen in der Grössenordnung von $1.5 \mu\text{m}$, also nicht mehr im sichtbaren Licht, sondern im Infrarotbereich. Im Experiment zeigt sich, dass ΔE einen Wert von 0.55 eV aufweist. Dadurch, dass es uns in den richtigen Wellenlängenbereich brachte, bestätigte sich unser Molekül-Oszillator-Modell glänzend.



Aufgabe A2.4: Rotierende Moleküle (fakultativ)

Testen Sie das Molekül-Modell noch auf andere Weise:

Unser Molekül kann um eine Achse senkrecht zur Längsachse rotieren. Es ist ein quantenmechanischer Rotator, dessen Drehimpuls L gemäss unseren Betrachtungen im Kapitel 1.5 nur ganzzahlige Vielfache von $h/2\pi$ annehmen kann. Dementsprechend ist auch seine Rotationsenergie quantisiert. Der Grundzustand besitzt eine Energie von rund $E_1 = L^2/(2J)$. Dabei ist J das Trägheitsmoment, hat also hier den Wert $ma^2/2$. m ist eine Protonenmasse und a sei 74 pm gemäss Figur A1.12.

- Bestimmen Sie die Energie des Rotations-Grundzustands des Wasserstoffmoleküls.
- Nehmen Sie an, die Energiedifferenz zum ersten angeregten Zustand sei E_1 . Bestimmen Sie die Wellenlänge des zugehörigen Photons. Vergleichen Sie mit dem experimentellen Wert: $\lambda = 165 \mu\text{m}$.

Exkurs: Quantenphysik am Himmel

Nicht nur das Wasserstoff- sondern auch die anderen Moleküle können Schwingungen ausführen, die einigermaßen harmonisch sind. Die Schwingungsfrequenzen hängen, wie Sie gesehen haben, von der Bindungsstärke und den Massen der Partner ab. Sie betragen beispielsweise für die Grundzustände von O_2 $4.4 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ und von CO $6.5 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$. Die Quanten, welche von zugehörigen Übergängen stammen, sind nicht nur in der Chemie von Bedeutung. Sie geben auch den *Astronomen* und den Atmosphärenphysikerinnen Aufschluss über das Vorhandensein der betreffenden Moleküle. Dazu sind Fernrohre im Mikrowellenbereich nötig. Auch dreiatomige Moleküle wie H_2O und CO_2 und kompliziertere können schwingen, sogar in verschiedenen Schwingungsformen. Weil all diese Oszillatoren nicht streng harmonisch sind, liegen die zugehörigen Energieniveaux nicht in genau gleichen Abständen übereinander. Zugehörige Quanten haben dann leicht verschiedene Energien und die entsprechende Strahlungsarten leicht unterschiedliche Wellenlängen. Die Spektroskopiker sprechen deshalb von den "*Schwingungsbanden*" oder "*Oszillationsbanden*" der Moleküle.

Der *Treibhauseffekt* kommt bekanntlich dadurch zustande, dass die Atmosphäre durchsichtig ist für das Licht, das von der Sonne kommt, und teilweise undurchsichtig ist für die Strahlung, die die Erde abgibt. Die Spektren der dominierenden Stickstoff- und Sauerstoff-Moleküle, aber auch der Spurengase in unserer Atmosphäre sind so, dass sichtbares Licht zwischen $0.4 \mu\text{m}$ und $0.8 \mu\text{m}$ kaum absorbiert wird. Die Strahlung, welche die Erde abgibt, liegt hingegen zwischen $3 \mu\text{m}$ und $30 \mu\text{m}$. Sie regt die *Oszillationen der dreiatomigen Molekül H_2O und CO_2* stark an. Die Nutzung der fossilen Brennstoffvorräte beschert uns also via Quantenmechanik ein Problem, das nicht so leicht zu lösen ist!

Doch jetzt wissen wir immer noch nichts Genaues über die Orbitale im Wasserstoffmolekül. Deshalb packen wir sie nun an:

2) Die Schrödingergleichung für das H₂-Molekül:

Im Prinzip ist sie ganz einfach:

$$\psi''(1,2) = \frac{2m}{(\hbar/2\pi)^2} \left[\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{ab}} \right) - E \right] \psi(1,2)$$

$\psi(1,2)$ ist jetzt eine Funktion, die den Zustand für die *zwei Elektronen*, die mit den Nummern 1 und 2 gekennzeichnet sind, beschreibt. Wir legen uns nicht mehr auf ein bestimmtes Koordinatensystem fest und schreiben deshalb bloss ψ'' für die zweiten Ableitungen. Wir benennen die zwei Protonen mit a und b . Die potentielle Energie des Systems umfasst jetzt sechs Anteile entsprechend den sechs Kräften von Figur A2.3. Die vier zwischen den Elektronen und Protonen sind anziehend, diejenigen zwischen den beiden Elektronen und den beiden Protonen sind abstossend. Die Grösse r_{1a} ist eine Abkürzung für die Entfernung des Elektrons 1 vom Proton a , Analoges bedeutet r_{1b} usw.

Obwohl "im Prinzip ganz einfach" stellt diese Schrödingergleichung auch noch für den Profi eine Knacknuss dar. Sie haben also ganz recht, wenn Sie im Geheimen dachten, die Gleichung sei furchtbar komplex. Die in diesem Teil aufgeschriebene Mathematik brauchen Sie demnach bloss der Spur nach zu verstehen.

1927 haben *Walter Heitler* - lange Jahre Ordinarius für theoretische Physik an der Universität Zürich - und *Fritz London* erstmals die befriedigende Näherungslösung für das Wasserstoffmolekül gegeben, die hier angedeutet wird. Mit ihnen stellen wir uns auf den Standpunkt, dass die korrekte Zustandsfunktion sich durch einem *Mix von Zustandsfunktionen* einzelner Wasserstoffatome beschreiben lässt. ψ_{1a} bedeutet einen derartigen Zustand mit dem Elektron 1 beim Proton a , ψ_{1b} meldet Elektron 1 beim Proton b usw. Zustandsfunktionen $\psi(1,2)$, die den Zustand *beider* Elektronen beschreiben, können als Produkte von Ein-Elektron-Zuständen dargestellt werden, beispielsweise:

$$\psi(1,2) = \psi_{1a} \psi_{2b} \quad \text{oder} \quad \psi(1,2) = \psi_{1b} \psi_{2a}$$

Nun kommt die Erweiterung des Pauli-Prinzips auf Mehrelektronensysteme: Elektronen sind eigentlich ununterscheidbar. Das ist ein Kennzeichen, durch das sich alle Quantenobjekte von klassischen Objekten, etwa den Molekülen in der kinetischen Gastheorie, unterscheiden.

Quantenobjekte sind ununterscheidbar.

Allerdings zerfallen die Quantenobjekte je nach Spin in zwei Sorten: Elektronen, Protonen und andere Objekte mit halbzahligem Spin müssen dem Pauliprinzip gehorchen. Photonen und andere Objekte mit ganzzahligem Spin unterliegen dem Pauliprinzip nicht. Sie können sich deshalb scharenweise im gleichen Zustand befinden, z.B. im Laser.

Aus der Ununterscheidbarkeit ergibt sich eine zusätzliche Bedingung an die Zustandsfunktionen: Für Systeme mit Objekten von halbzahligem Spin erlaubt die Natur nur *antisymmetrische Zustandsfunktionen*. Das heisst, dass sich beim Vertauschen des Elektrons 1 mit dem Elektron 2 soll das Vorzeichen der Zustandsfunktion - inklusive des Anteils vom Spin - sich umkehren. Die beiden oben angegebenen Beispiele für $\psi(1,2)$ erfüllen diese Bedingung jedoch noch

nicht. Das tun erst die folgenden Mischungen, in denen symbolisch die Spinfunktion hinzugefügt ist:

$$\psi_{+}(1,2) = (\psi_{1a} \psi_{2b} + \psi_{1b} \psi_{2a}) \cdot S_{\text{antiparallel}}$$

$$\psi_{-}(1,2) = (\psi_{1a} \psi_{2b} - \psi_{1b} \psi_{2a}) \cdot S_{\text{parallel}}$$

Würden wir diese Funktionen in die Schrödingergleichung einsetzen, erhielten wir selbstverständlich Energiequantenzahlen und die Reihe der möglichen Energien mit der tiefsten Energie des Grundzustandes. Heitler und London haben diese Rechnung durchgeführt und sind auf folgende zwei Ergebnisse für den Grundzustand des Wasserstoffmoleküls gestossen:

$$E_{+} = 2E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} + \frac{C+A}{1+S^2} \quad \text{und} \quad E_{-} = 2E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}} + \frac{C-A}{1-S^2}$$

E_0 ist einfach der Wert des Grundzustands der beiden weit voneinander getrennten Wasserstoffatome. Der nächste Term stellt die Coulombabstossung zwischen den beiden Protonen dar. Die Konstante C ist die Abkürzung von Termen für Coulombkräfte. Die Grösse S, vom Spin bestimmt, ist sehr klein und für uns bedeutungslos.

Die beiden Energien unterscheiden sich durch das Vorzeichen des Beitrags A. Die Grösse A heisst "*Austauschintegral*". In ihr sind die drei Coulombenergien der Elektronen zusammengefasst und mit einem "Gewichtungsfaktor", dem Produkt der vier Ein-Elektron-Zustandsfunktionen, multipliziert. Zu integrieren ist über die Raumvariablen beider Elektronen:

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} \right) \psi_{1a} \psi_{2b} \psi_{1b} \psi_{2a} dr_1 dr_2$$

Der Betrag von A hängt zentral davon ab, dass das Produkt der vier Ein-Elektron-Zustandsfunktionen *an einem bestimmten Ort* grösser als 0 ist. Das bedeutet, dass beide Elektronen, die sich an diesem Ort befinden, *zugleich* zu beiden Kernen gehören. Es braucht ein Elektronen*paar*, damit diese Konsequenz der Ununterscheidbarkeit zum Vorschein kommt.

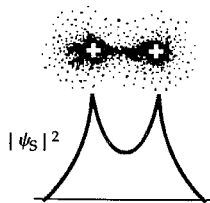
Das Austauschintegral beschreibt die nur quantenmechanisch erklärable Tatsache, dass die Bindungselektronen zugleich zu zwei Kernen gehören.

Der Begriff "Austauschintegral" ist übrigens problematisch, denn er suggeriert, dass ein "Austauschen der Elektronen" beobachtbar wäre. Die Elektronen sind aber ununterscheidbar.

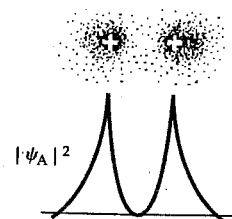
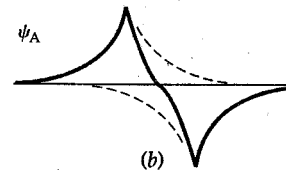
Der tiefste Zustand, der Grundzustand, wird von der Funktion $\psi_{+}(1,2)$ gut angenähert. Dieser bindende Zustand ist durch eine hohe Elektronendichte zwischen den beiden Protonen gekennzeichnet. E_{+} ist demnach näherungsweise die gesuchte Energie des quantenmechanisch exakten Grundzustandes. Die Rechnung führt auf $E_{+} = -3.1$ eV bei einem Abstand r_{ab} von 89 pm. Das Experiment liefert den Wert -4.7 eV und einen Abstand von 74 pm. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, respektive die Ladungsverteilung des Grundzustands ist in Figur A1.13 dargestellt.

Die Funktion $\psi_{-}(1,2)$ beschreibt den "non-bonding state". Sie weist eine *minimale* Ladung *zwischen* den Protonen auf, wie aus Figur A2.5 ersichtlich ist. Anschauung und Rechnung zeigen, dass so keine Elektronenpaarbindung entstehen kann. Trotzdem spielt der antibonding state auch in der Chemie eine gewisse Rolle: Stehen in grösseren Molekülen mehr als zwei Elektronen für Bindungen zur Verfügung, dann dürfen nach dem Pauli-Prinzip nur die "ersten zwei" Elektronen im bonding state sein. Die "folgenden Elektronen" müssen sich in den (energetisch) unbequemen antibonding state fügen.

Der antibonding state ist bei Stossprozessen von Bedeutung: Schiesst man zwei Wasserstoffatome aufeinander, dann wird die Situation bei grösster Annäherung durch den antibonding state beschrieben. (Die Figuren A2.6 und A2.7 stammen aus Tipler 1994.)



Figur A2.6: Ladungsdichte $\psi_{+}(1,2)$
bonding-Zustand



Figur A2.7: Ladungsdichte $\psi_{-}(1,2)$
non-bonding-Zustand



Wir fassen zusammen:

- Die Heitler-London-Näherung liefert eine umfassende Beschreibung der Elektronenpaarbindung.
- Zentral ist die anziehende Kraft, die sich aus dem Austauschintegral ergibt. Die quantenmechanische Forderung nach Antisymmetrie der Zustandsfunktion führt zu "gemeinsam benutzten" Elektronenpaaren.
- Anschaulich kann man davon sprechen, dass die Quantenmechanik eine Anhäufung von Elektronenladung zwischen den Kernen fordert.

Hybrid-Orbitale und anderes aus der Artenvielfalt chemischer Bindungen

Sie wissen, dass der Klang einer Violine stark von der Art des Strichs abhängt. Physikalisch bedeutet dies, dass eine Musikerin mit dem Bogen bestimmen kann, in welchem Umfang die Grund- und die verschiedenen Oberschwingungen der Saite angeregt werden. Wenn die Grundschiwingung dominiert, ist der Klang weich. Viele Oberschwingungen führen zu einem markigen Klang. Alle schwingungsfähigen Systeme, nicht nur die Saite, können *zugleich Grund- und Oberschwingungen* ausführen. Hier gilt wieder das Überlagerungsprinzip. Es ist eine Folge der Linearität der Differentialgleichung. Weil bei der Schrödingergleichung

ebenfalls keine Quadrate der Zustandsfunktion auftreten, gilt auch hier das Überlagerungsprinzip:

Im Allgemeinen ist der *Zustand eines Systems eine Überlagerung* von mehreren Zuständen. Besonders bei Systemen mit vielen Elektronen ergeben sich daraus interessante Mischungen. Man bezeichnet sie als "Hybrid-Orbitale".



Aufgabe A2.5: Bilder von Hybrid-Orbitalen

Überfliegen Sie die Seiten 386 - 390 im Buch von H.R. Christen (Christen 78). Sie treffen dort die Hybridbildung beim Kohlenstoff (C). Sie ist von grosser Bedeutung in der organischen Chemie und der Biochemie. Betrachten Sie die abgebildeten Hybrid-Orbitale.

Wie bereits erwähnt, ist die *ionische Bindung* leicht interpretierbar: Sie tritt bei zwei oder mehr stark ungleichen Atomen auf. Die Orbitale der Bindungselektronen sind dann extrem bei einem Partner konzentriert: Elektronen-Übertragung! Das "Spenderatom" wird zum positiven Ion, das "Empfängeratom" wird zum negativen Ion.

Kristalle umfassen etwa 10^{23} Atome. Alle diese Atome wirken nun wechselseitig aufeinander. Das hat zur Folge, dass ein einzelnes Energieniveau eines Atoms in rund 10^{23} Niveaux aufgespalten wird. Diese liegen aber so nahe beieinander, dass man von Energie-Bändern spricht, die mit den etwa 10^{23} Elektronen gefüllt sein können. Ob die Bänder ganz voll, halb voll oder ganz leer sind, hängt von der Anzahl zur Verfügung stehender Elektronen und von der *Temperatur* ab. Hohe Temperatur bedeutet nämlich mehr Energie.

- In *Atomkristallen* wie Diamant C oder Bergkristall SiO_2 ist das oberste Band, das sogenannte Valenzband, ganz gefüllt. Die Elektronen, die dort drin sind, bleiben an ihre Atome gebunden: Diamant isoliert.
- In *Metallen* ist ein Band nur wenig gefüllt. Die Elektronen in diesem sogenannten Leitungsband können sich durch den ganzen Kristall bewegen und den elektrischen oder thermischen Strom gut leiten.
- In *Halbleitern* sind zwei Bänder so nahe beieinander, dass bei zunehmender Temperatur mehr und mehr Elektronen aus dem Valenzband in das bei 0 K leere Leitungsband springen können. Deshalb leiten Halbleiter mit zunehmender Temperatur immer besser.



Wir fassen zusammen:

- Durch Hybridisierung kann man neue, bindungsfähige Zustände in einem Atom schaffen.
- In Kristallen werden aus den Energieniveaux Energiebänder mit unterschiedlichem Füllungsgrad.
- In Atomkristallen ist das oberste Band ganz voll.
- In Metallen liegen die relativ wenigen Leitungselektronen im obersten Band.
- In Halbleitern hat es benachbarte, teilweise gefüllte Bänder.

Exkurs: Quantenphysik in der Milchstrasse und im Kochtopf

Sie wissen nun sehr viel über die Bindungen und die Informationen aus den Spektren: Die Elektronen sind stabil an die Kerne gebunden (bis zu Hunderten von eV). Mehrere Atome sind durch Elektronenpaarbindungen verknüpft (etwa ein eV). Die Moleküle können schwingen und rotieren (etliche meV). Je nach dem Zustand, den man nachweisen oder anregen will, muss man demnach Röntgenstrahlen, UV, sichtbares Licht oder IR-Strahlung benutzen. Es gibt aber noch viele weitere Übergänge. Beispielsweise besteht die *interstellare Materie* in unserer Milchstrasse aus etwa einem H₂-Molekül pro cm³. Normalerweise sind die Spins der beiden Elektronen im Molekül antiparallel ausgerichtet. Mit der winzigen Energiezufuhr von 5 µeV lassen sie sich aber parallel stellen (*Spin-flip*). Dies führt zur berühmten 21 cm-Linie, mit welcher die Astronomen der dunklen Materie auf den Sprung kommen wollen.

Wird ein Molekül angeregt, so beginnt es kombiniert zu schwingen, zu rotieren und seine Spins zu flippen. In Flüssigkeiten sind die Spektrallinien zudem dadurch verbreitert, dass etwa 10¹³ Zusammenstösse pro Sekunde passieren. Insgesamt resultieren Absorptions-Banden. Genau eine derartige Bande wird vom *Mikrowellenofen* anvisiert, wenn es mit einer Frequenz von 2.45 GHz, entsprechend einer Wellenlänge von 12 cm, ins Kochgut strahlt: Die Wassermoleküle schwingen, rotieren und flippen, die Milch wird heiss. Vorausgesetzt wird freilich, dass Ihr Kochgefäss nicht aus reflektierendem Metall besteht oder aus einem Kunststoff, der dort auch eine Absorptions-Bande aufweist ...

A 2.3 Quantenphysik in Lebewesen

Wenn Sie den letzten Abschnitt durchgearbeitet haben, wissen Sie es bereits: Die Quantenphysik findet zwar in mikroskopischen Bereichen statt, hat aber Konsequenzen auch für alltägliche Erscheinungen. Wir wenden uns zum Schluss zwei Prozessen zu, die z. B. für uns Menschen lebenswichtig sind. Beiden liegt die Absorption von Licht zugrunde. Die Energie, die dabei aufgenommen wird, wird aber nicht einfach wieder abgestrahlt. Sie wird verwendet, um bedeuten-de biochemische Zyklen in Gang zu setzen.

Wir können hier weder auf biochemische Zyklen noch auf Fragen, wie denn die beteiligten Moleküle in den Zellen organisiert sind, eingehen. Wir werden bloss den primären Prozess der Energieumwandlung beschreiben.

Chlorophyll und Photosynthese

Sie alle wissen aus der Biologie, dass Pflanzen aus Kohlendioxid (CO_2) den Sauerstoff freisetzen und den Kohlenstoff für sich selbst brauchen. Deshalb werden Wälder in Stadtnähe ja auch als "Lunge der Stadt" bezeichnet.

Unter den vielen Molekülen, die an diesem Prozess beteiligt sind, nimmt das Chlorophyll eine besondere Stellung ein. Es ist in vielen Pflanzen verantwortlich für die Absorption des Lichts. Man unterscheidet zwei Hauptarten a und b beim Chlorophyll mit leicht unterschiedlichen Absorptionsmustern. Chlorophyll a z.B. weist bei 430 nm (blau) und 662 nm (rot) zwei deutliche Absorptionsmaxima auf (nicht bei grün!). Figur 15 zeigt Ihnen die Struktur von Chlorophyll a und b.

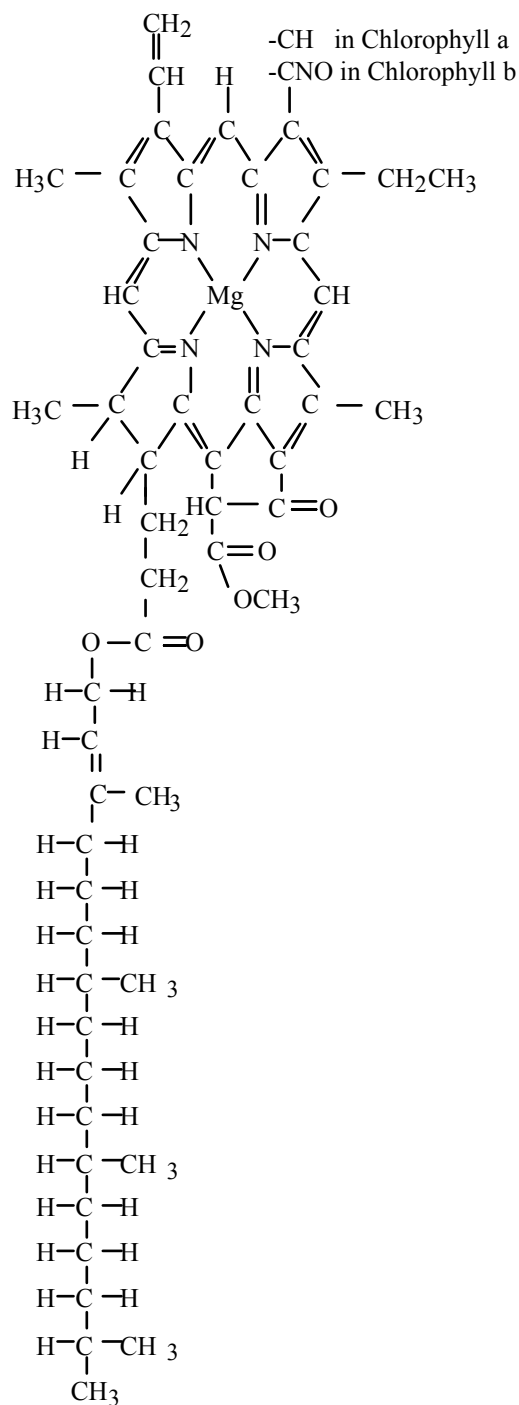
Isoliertes Chlorophyll strahlt die aufgenommene Energie wieder ab, es fluoresziert. Chlorophyll ist ein Quantensystem. Ein Elektron wird in einen angeregten Zustand versetzt. Es verlässt diesen wieder, wobei die überschüssige Energie abgestrahlt wird.

Im Verbund mit seinen Partnern *in der Zelle* hat das Chlorophyll aber eine sehr originelle Lösung für das Problem gefunden, diese Energie abzugeben. Das angeregte Elektron verlässt das Chlorophyll und geht an seinen Reaktionspartner über. Chlorophyll kehrt also als geladenes Molekül in den Grundzustand zurück. Am Schluss einer folgenden biochemischen Reaktionskette erhält es "sein" Elektron wieder auf tieferer Energie. In dieser Kette ist nochmals ein Prozess beteiligt, der Licht benötigt.

Solche Elektronenübergänge kennen Sie aus der Chemie. Es sind Redox-Reaktionen. Der Reaktionspartner des Chlorophylls wird dabei reduziert und setzt seinerseits weitere Reaktionen in Gang, wobei Energie frei wird.

**Wir fassen zusammen:**

- Photosynthese ist eine Form der Energieumwandlung, bei der die Quantennatur des Lichts und die Quantisierung der Energie gebundener Elektronen eine Rolle spielen.
- Die Energie des Photons löst eine Kette von Redoxreaktionen aus, in der aus Kohlenstoff Zucker hergestellt wird: biologische Energiespeicherung.
- Fast erscheint es etwas paradox, dass hier Sauerstoff ein Abfallprodukt ist, das von der Pflanze an die Umwelt "entsorgt" wird.



Figur A2.8

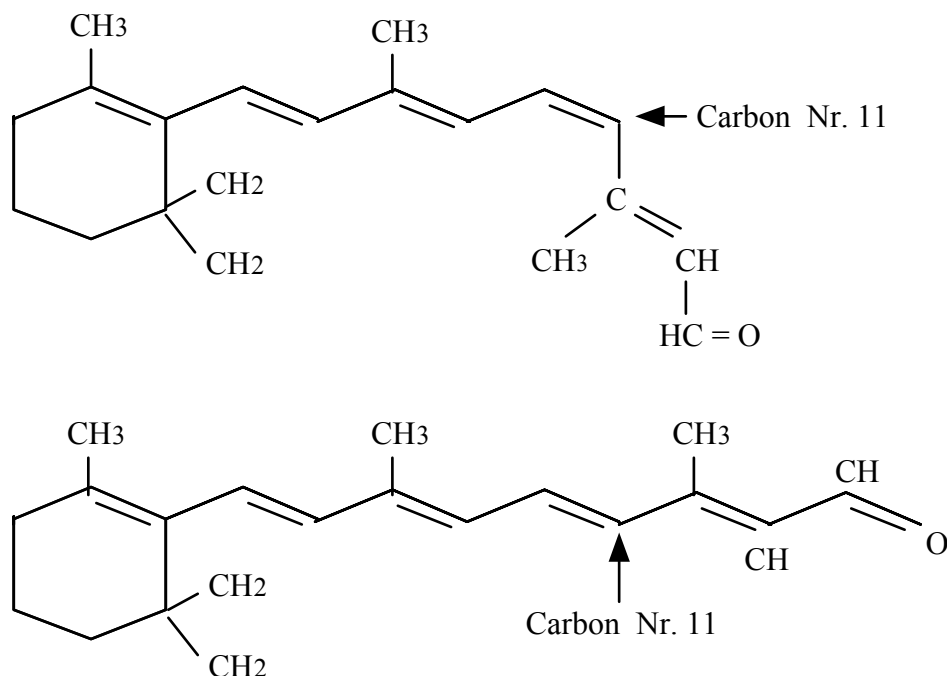
Chemische Struktur von Chlorophyll a und b

(Quelle: Baker 82, Seite 193)

Rhodopsin ermöglicht das Sehen

Sie wissen sicher aus dem Biologie-Unterricht, dass wir es den Zäpfchenzellen der Augen verdanken, dass wir bereits in der Dämmerung sehen. Am Anfang dieses Prozesses steht wieder die Absorption von Licht. Wie beim Chlorophyll gibt es auch hier ein Molekül, dessen Energieniveaus eine originelle Form der Energieabgabe ermöglichen: das Rhodopsin. Es ist ein grosses Molekül, das ein kleines - aber feines - Anhängsel hat: Das ist das sogenannte *Retinal*.

Sein Absorptionsmaximum liegt im grünen Bereich. Deshalb ist die Netzhaut purpurn. Das Retinal kann in zwei Formen vorkommen (Figur A2.9). Normalerweise ist es in der 11-cis Form im Rhodopsin gebunden. Wird nun Energie des Lichts aufgenommen, verlässt das Elektron seinen Zustand und gelangt in einen neuen Zustand. Dieser besitzt aber offensichtlich eine andere Struktur als der alte. Das Retinal ist in die all-trans Form übergegangen. Dabei hat eine Drehung um das Kohlenstoffatom Nr. 11 stattgefunden. Dieses ist in der Figur 11 speziell gekennzeichnet.



Figur A2.9

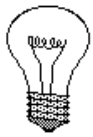
Die beiden Zustände des Retinals. 11-cis (oben) und all-trans (unten). Das Kohlenstoffatom Nr. 11 ist mit "Carbon Nr.11" markiert.

(Quelle: Baker 82, Seite 389)

In diesem Fall ist die räumliche Struktur der Zustandsfunktion im angeregten Zustand also deutlich anders als im Grundzustand. Die Zufuhr von Energie veränderte das Orbital merklich. Im gestreckten Zustand kann nun das angeregte Molekül die Bindung zum Rest des Rhodopsins lösen. Dieser Rest wird *Opsin* genannt. Das Opsin durchläuft nun seinerseits mehrere Stationen, bis es in einer Form vorliegt, welche die Zellmembran elektrisch erregen kann.

So liefert das angeregte Molekül ein elektrisches Signal, das schliesslich via Nerven ins Gehirn gelangt. Etwa vier Photonen sind ausreichend, um einen Impuls auszulösen. Dieser Prozess ist allerdings keine blosse Energieumwandlung. Im Gegenteil: Dem Sehprozess muss Energie zugefügt werden. Etwas salopp könnte man das Rhodopsin als Photodioden eines Photonen-Detektors bezeichnen.

Retinal und Opsin sind keine "Einwegpackungen", sie werden nicht verbraucht. Im Auge laufen endotherme Prozesse ab, welche die beiden wieder in der ursprünglichen Form zusammenführen.



Wir fassen zusammen:

- Photosynthese und Sehprozess sind zwei Beispiele, wo die Anregung eines Elektrons mit Licht bedeutende biochemische Prozesse in Gang setzen kann.
- Die aufgenommene Energie wird nicht einfach wieder abgestrahlt, sondern in chemisch nutzbare Formen umgewandelt.

Kann man Atome sehen?

Die Frage im Titel dieses Leitprogramms hat viele Aspekte: Gibt es überhaupt Atome? Wie gross sind sie? Was bedeutet "sehen können"? Was geschieht, wenn Strahlung und Materie miteinander in Wechselwirkung treten? Gibt es Geräte, mit denen man atomare Strukturen auflösen kann?

Immer wieder spielte das Wirkungsquantum bei der Beantwortung eine zentrale Rolle, zuletzt bei den bio-chemischen Prozessen, die in unseren Augen ablaufen. Wir sehen, dass es ohne Quanten kein Sehen gäbe...

Oder - äusserst frei nach Goethe:

"Und wär' die Natur nicht quantenhaft, nie könnten Licht wir erblicken."

Lösungen zu den Aufgaben

Aufgabe A2.1: Orbitale

Gehen Sie nötigenfalls in eine grössere Bibliothek, wenn Sie keine befriedigende Auswahl an Bildern von Orbitalen finden.

Aufgabe A2.2: Dreimal Ionisationsarbeit

a) Kritik an den dubiosen Wegen zum richtigen Resultat:

- Die Variante 1 geht von genau definierten Bahnen aus und verletzt damit die Unschärferelation. Zudem zeigt die Quantenmechanik, dass der Grundzustand in Wirklichkeit den Drehimpulswert 0 besitzt.
- Die Variante 2 benützt eine *zweidimensionale* Welle für eine *dreidimensionale* Situation. Zudem ist die Bedeutung der de Broglie-Welle unklar; sie ist heute überholt.
- Variante 3 stellt einen geschickten Mix zwischen klassischen und quantenmechanischen Gesetzen dar. Mit anderen Näherungswerten würde auch das Ergebnis vom richtigen Resultat abweichen.

b) Variante 1:

$$\text{Zentralkraft} = \frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \text{Coulombkraft}$$

$$\text{Ferner ist: } L = mvr = \frac{h}{2\pi}.$$

Erweitern Sie den ersten Term mit mr^2 und setzen Sie L ein, dann erhalten Sie:

$$\frac{m^2 r^2 v^2}{mr^3} = \frac{L^2}{mr^3} = \frac{h^2}{4\pi^2 mr^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

$$\text{Das lösen Sie auf nach } r: \quad r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi e^2 m}.$$

$$\text{Aus dem Kräftegleichgewicht entsteht: } \frac{mv^2}{r} = \frac{2E_{kin}}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{-E_{pot}}{r}$$

$$\text{Daraus wird (gilt übrigens für alle Zentralkräfte): } 2E_{kin} = -E_{pot}$$

$$\text{Demnach ist: } E_{total} = E_{kin} + E_{pot} = -\frac{1}{2} E_{pot} + E_{pot} = \frac{1}{2} E_{pot} = \frac{-1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Setzen Sie nun hier den Wert von r ein, erhalten Sie das Schlussresultat

$$E_{total} = \frac{-1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2 \pi e^2 m}{h^2 \epsilon_0} = \frac{-me^4}{8h^2 \epsilon_0^2}$$

b) Variante 2:

de Broglie – Welle: $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = 2\pi r \quad \Rightarrow \quad mvr = \frac{h}{2\pi} = L$

Das Übrige ist wie bei der Variante 1.

b) Variante 3:

Gesamtenergie: $E_{tot}(r) = E_{kin} + E_{pot} = \frac{p(r)^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$

Die Funktion $p(r)$ ergibt sich aus der Unschärferelation:

$$p(r) = p \approx \Delta p \geq \frac{h}{2\pi\Delta r} \approx \frac{h}{2\pi r}.$$

$$E_{tot}(r) = \frac{h^2}{8\pi^2 mr^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad \Rightarrow \quad E'(r) = \frac{-2h^2}{8\pi^2 mr^3} - \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

Minimum für E_{tot} bei $E'(r) = 0$: $\Rightarrow \frac{2h^2}{8\pi^2 mr^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \Rightarrow r$ wie bei Var. 1.

Aufgabe A2.3: Wasserstoffähnliche Systeme

Wesentlich ist, dass anstelle von e^2 neu die Grösse $(Ze)^2$ in den Energieniveaux auftritt. Z ist die Anzahl positiver Elementarladungen im Potentialtopf, hier also die Anzahl der Protonen. Mit zunehmender Kernladungszahl wird die Energie grösser und das Orbital kleiner.

Zudem spielt eine Rolle, dass die Bewegung von Elektron *und* Kern um den gemeinsamen Schwerpunkt abläuft. Der geometrische Abstand der beiden Partner ist grösser als die physikalisch bedeutsame Entfernung vom Drehpunkt. Die Energie nimmt also nochmals zu mit der Kernmasse. Die Spektroskopiker können auf diese Weise den Unterschied zwischen dem normalen Wasserstoff und dem Deuterium mühelos nachweisen.

Interessant ist das Müonium, ein exotisches "Wasserstoffatom": Es besitzt anstelle des Protons das etwa zehnmal leichtere Mü-Meson als positives Ladungszentrum. Elektron und Müon "torkeln" merklich um den gemeinsamen Schwerpunkt. Die gute Übereinstimmung der Theorie mit den beobachteten Spektrallinien bildete einen wichtigen Test für die Quantenmechanik.

Aufgabe A2.4: Rotierende Moleküle (fakultativ)

a) Niedrigster Drehimpuls: $L_1 = \frac{h}{2\pi} = 1.1 \cdot 10^{-34} \text{ Js.}$

Trägheitsmoment: $J = \frac{mr^2}{2} = 4.5 \cdot 10^{-48} \text{ kgm}^2.$

Niedrigste Energie: $E_1 = \frac{L^2}{2J} = 1.2 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 7.6 \text{ meV.}$

b) Wellenlänge:
$$\lambda_{12} = \frac{hc}{\Delta E_{12}} \approx \frac{hc}{E_1} = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ m} = 160 \mu\text{m}.$$

Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist sehr gut.

Aufgabe A2.5: Bilder von Hybrid-Orbitalen

Lesen und Bilder wirken lassen! Denken Sie daran, dass die gezeichneten Oberflächen keine absoluten Grenzen der Orbitale sind. Dort sinkt bloss die Aufenthaltswahrscheinlichkeit unter den Wert, den man dem Computer vorgegeben hat.