

de Gruyter Lehrbuch
R. Steudel
Chemie der Nichtmetalle

Chemie der Nichtmetalle

**Mit einer Einführung
in die Theorie der Atomstruktur
und der chemischen Bindung**

Von
Ralf Steudel



Walter de Gruyter · Berlin · New York 1974

Prof. Dr. rer. nat. Ralf Steudel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Technische Universität Berlin

Dieses Buch enthält 123 Abbildungen und 52 Tabellen

ISBN 3 11 003630 4

© Copyright 1973 by Walter de Gruyter & Co., vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung, J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung Georg Reimer, Karl J. Trübner, Veit & Comp., Berlin 30.
Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden. Satz: Fotosatz Tutte, Salzweg-Passau; Druck: Mercedes-Druck Berlin. Printed in Germany.

Vorwort

Das vorliegende Buch ist auf Anregung des Verlages aus einer Vorlesung entstanden, die ich seit mehreren Jahren für fortgeschrittene Studenten halte. Es setzt einige grundlegende Kenntnisse der anorganischen und allgemeinen Chemie voraus und versucht, das chemische Verhalten der nichtmetallischen Elemente in einer konzentrierten Form darzulegen. Dabei werden vor allem einfache, leicht überschaubare Verbindungen und Reaktionen diskutiert, und so oft, wie es dem Umfang des Buches nach möglich ist, werden Molekülstrukturen auf der Grundlage der chemischen Bindungsmodelle diskutiert.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die wesentlichen theoretischen Vorstellungen über den Atombau und die chemische Bindung zusammenhängend darzustellen, um alle notwendigen Begriffe ausreichend erläutern zu können. Dies ist im ersten Teil dieses Buches geschehen. Am Ende dieses Teiles werden einige empirische Erkenntnisse über die Eigenschaften chemischer Bindungen diskutiert, die zu dem mehr stofflichen zweiten Teil überleiten. In diesem zweiten Teil stehen zwar die unerläßlichen Informationen über Verbindungen und Reaktionen im Vordergrund, an zahlreichen Beispielen werden aber andererseits auch die theoretischen Vorstellungen erweitert und ergänzt. Dadurch wird die Darstellung des reinen Tatsachenmaterials aufgelockert, gleichzeitig wird aber auch deutlich, daß die einfache und auf zahlreichen Näherungsbetrachtungen beruhende Theorie der chemischen Bindung zwar ausreichend und flexibel genug ist, um Molekülstrukturen zu interpretieren, daß sie aber bei der Deutung chemischer Reaktionen bisher nur wenig hilfreich ist. Daher ist eine ausgewogene Darstellung von Theorie und Stoffwissen unerläßlich.

Die Literatur wurde bis Ende 1972 berücksichtigt, auf Literaturzitate wurde aber fast ganz verzichtet, da der Leser neuere Monografien und zusammenfassende Aufsätze in jeder guten Fachbibliothek mit Hilfe des Schlagwortkatalogs leicht selbst auffinden kann.

Berlin-Charlottenburg, im Juli 1973.

Ralf Steudel

Inhaltsverzeichnis

Teil I: Atombau und chemische Bindung

1. Einführung	13
2. Elementarteilchen	14
3. Maßeinheiten und Umrechnungsfaktoren	16
4. Atommodelle	18
4.1. Struktur und Eigenschaften der Elektronenhülle	18
4.1.1. Das Wasserstoffatom	18
4.1.2. Mehrelektronenatome	45
4.1.3. Aufbau-Prinzip und Periodensystem	49
4.2. Struktur und Eigenschaften der Atomkerne	56
5. Theorie der chemischen Bindung	61
5.1. Die Ionenbindung	61
5.1.1. Einführung	61
5.1.2. Die Ionisierungsenergie	62
5.1.3. Die Elektronenaffinität	63
5.1.4. Ionengitter und Ionenradien	64
5.1.5. Die Gitterenergie	66
5.1.6. Bestimmung der Gitterenergie	67
5.1.7. Bedeutung der Gitterenergie	70
5.1.8. Polarisierung von Anionen durch Kationen	73
5.2. Die kovalente Bindung	76
5.2.1. Bohrsches Atommodell und Molekülbildung	76
5.2.2. VB-Theorie der kovalenten Bindung	79
5.2.3. Molekülorbitaltheorie der kovalenten Bindung	107
5.2.4. Die koordinative Bindung	123
5.3. Die van der Waalsche Bindung	126
5.3.1. Der Dipoleffekt	127
5.3.2. Der Induktionseffekt	128
5.3.3. Der Dispersionseffekt	128
5.3.4. Van der Waals-Radien	130
5.4. Molekülgeometrie	132
5.4.1. Theorie der Elektronenpaarabstoßung	133
5.4.2. Molekülsymmetrie und Punktgruppensymbole	143
5.5. Bindungseigenschaften	145
5.5.1. Bindungsenergie und Dissoziationsenergie	146
5.5.2. Der Kernabstand	152
5.5.3. Die Valenzkraftkonstante	154
5.5.4. Das Überlappungsintegral	156
5.5.5. Definition des Bindungsgrades b und Zusammenhänge zwischen b und anderen Bindungseigenschaften	157
5.5.6. Polarität kovalenter Bindungen	160

Teil II: Chemie der Nichtmetalle

6. Wasserstoff	175
6.1. Elementarer Wasserstoff	175
6.2. Wasserstoffionen H^+	178
6.3. Säuren	180

6.4. Basen	184
6.5. Die relative Stärke von Säuren und Basen	185
6.5.1. Verdünnte Lösungen	185
6.5.2. Konzentrierte und wasserfreie Säuren	188
6.6. Die Wasserstoffbrücken-Bindung	190
6.6.1. Allgemeines	190
6.6.2. Allgemeine Eigenschaften von Wasserbrücken	192
6.6.3. Experimenteller Nachweis von Wasserstoffbrücken	192
6.6.4. Spezielle Beispiele für Wasserstoffbrücken-Bindungen	195
6.6.5. Theorie der Wasserstoffbrücken-Bindung	201
6.7. Wasserstoffverbindungen (Hydride)	204
6.7.1. Kovalente Hydride	205
6.7.2. Salzartige Hydride	205
6.7.3. Metall- oder legierungsartige Hydride (Einlagerungshydride)	207
7. Sauerstoff	210
7.1. Elementarer Sauerstoff	210
7.1.1. Molekularer Sauerstoff	210
7.1.2. Atomarer Sauerstoff	213
7.1.3. Ozon O_3	214
7.2. Bindungsarten von Sauerstoffatomen in kovalenten und ionischen Verbindungen	216
7.2.1. Oxide	216
7.2.2. Peroxide	219
7.2.3. Hyperoxide	220
7.2.4. Ozonide	221
7.2.5. Dioxygenylverbindungen	221
7.2.6. Vergleich der Bindungsverhältnisse in den Ionen O_2^+ , O_2^- und O_2^{2-}	223
7.3. Hydride des Sauerstoffs und Peroxoverbindungen	223
Allgemeines	223
7.3.2. Wasserstoffperoxid H_2O_2	224
7.4. Fluoride des Sauerstoffs	227
7.4.1. Allgemeines	227
7.4.2. Sauerstoffdifluorid OF_2	227
7.4.3. Disauerstoffdifluorid O_2F_2	228
7.5. Vergleich der Bindungsverhältnisse in den Hydriden und Fluoriden des Sauerstoffs	229
8. Schwefel, Selen, Tellur, Polonium	231
8.1. Allgemeines	231
8.2. Theorie der d-Orbitalbeteiligung	234
8.3. Tendenzen in der VI. Hauptgruppe	240
8.4. Darstellung der Elemente	242
8.4.1. Schwefel	242
8.4.2. Selen und Tellur	242
8.4.3. Polonium	243
8.5. Modifikationen	243
8.5.1. Schwefel	243
8.5.2. Selen, Tellur, Polonium	248
8.6. Positive Chalkogenionen	250
8.7. Kettenaufbau- und -abbau-Reaktionen	251
8.8. Hydride	252
8.8.1. Hydride H_2E	252
8.8.2. Polysulfane H_2S_n	253
8.9. Metallchalkogenide	255
8.10. Oxide	257

8 Inhaltsverzeichnis

8.10.1. Dioxide	257
8.10.2. Trioxide	260
8.10.3. Niedere Schwefeloxide	262
8.11. Oxo-, Thio- und Halogeno-Säuren	263
8.11.1. Allgemeines	263
8.11.2. Schweflige Säure (H_2SO_3)	264
8.11.3. Selenige und tellurige Säure (H_2SeO_3 , H_2TeO_3)	265
8.11.4. Schwefelsäure (H_2SO_4)	266
8.11.5. Selen- und Tellursäure [H_2SeO_4 , $\text{Te}(\text{OH})_6$]	267
Peroxo-schwefelsäuren (H_2SO_5 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	268
8.11.7. Halogenoschwefelsäuren ($\text{HS}_n\text{O}_{3n}\text{X}$)	268
8.11.8. Thioschwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) und Sulfansulfonsäuren	269
8.11.9. Dithionsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$)	270
8.11.10. Dithionige Säure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$)	271
8.12. Halogenide und Oxidhalogenide	271
8.12.1. Allgemeines	271
8.12.2. Schwefelhalogenide	272
8.12.3. Schwefeloxidhalogenide	275
8.12.4. Selen- und Tellurhalogenide	277
8.13. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen	278
9. Die Halogene	282
9.1. Allgemeines	282
9.2. Fluor	287
9.2.1. Darstellung	287
9.2.2. Eigenschaften von Fluor	287
9.2.3. Darstellung von Fluoriden	288
9.2.4. Fluorierte Kohlenwasserstoffe	289
9.2.5. Bindungsverhältnisse in Fluoriden	290
9.2.6. Stabilisierung niederer Oxydationsstufen	293
9.3. Chlor, Brom, Jod	294
9.3.1. Darstellung und Eigenschaften der Elemente	294
9.3.2. Halogenide	296
9.3.3. Polyhalogenidionen	298
9.3.4. Positive Halogenionen	300
9.3.5. Interhalogenverbindungen	302
9.3.6. Halogen-Sauerstoff-Verbindungen	305
9.4. Pseudohalogene	316
10. Die Edelgase	318
10.1. Allgemeines	218
10.2. Vorkommen, Gewinnung und Verwendung	319
10.3. Xenonverbindungen	320
10.3.1. Xenonfluoride	320
10.3.2. Xenonchloride	322
10.3.3. Reaktionen der Xenonfluoride	322
10.3.4. Oxide und Oxosalze des Xenons	324
10.3.5. Oxidfluoride des Xenons	325
10.3.6. Sonstige Xenon-Verbindungen	326
10.4. Verbindungen des Kryptons und des Radons	327
10.5. Elektronegativitäten der Edelgase	328
10.6. Bindungstheorie der Edelgasverbindungen	328
11. Stickstoff	331
11.1. Elementarer Stickstoff	331
11.2. N_2 als Komplexligand	332
11.3. Bindungsverhältnisse in Stickstoffverbindungen	335
11.4. Hydride	340

11.4.1. Allgemeines	340
11.4.2. Ammoniak NH_3	340
11.4.3. Hydrazin N_2H_4	342
11.4.4. Diimin N_2H_2	343
11.4.5. Hydrogenazid HN_3	344
11.4.6. Hydroxylamin NH_2OH	345
11.4.7. Wasserähnliche Lösungsmittel	345
11.5. Halogenide und Oxidhalogenide des Stickstoffs	352
11.5.1. Halogenide	352
11.5.2. Oxidhalogenide	354
11.6. Oxide des Stickstoffs	355
11.6.1. Allgemeines	355
11.6.2. Distickstoffoxid N_2O	356
11.6.3. Stickstoffmonoxid NO , N_2O_2	356
11.6.4. Distickstofftrioxid N_2O_3	358
11.6.5. Stickstoffdioxid NO_2 , N_2O_4	358
11.6.6. Distickstoffpentoxid N_2O_5	360
11.7. Sauerstoffsäuren des Stickstoffs	361
11.7.1. Allgemeines	361
11.7.2. Salpetersäure HNO_3	361
11.7.3. Salpetrige Säure HNO_2	363
11.7.4. Hyposalpetrige Säure $(\text{HON})_2$	363
12. Phosphor und Arsen	365
12.1. Allgemeines	365
12.2. Bindungsverhältnisse in P- und As-Verbindungen	365
12.3. Die Elemente Phosphor und Arsen	368
12.3.1. Darstellung	368
12.3.2. Modifikationen	368
12.4. Hydride	370
12.5. Halogenide	373
12.6. Phosphorane	377
12.7. Oxide	379
12.8. Sulfide	382
12.9. Oxosäuren und deren Derivate	383
12.9.1. Oxosäuren mit einem P-Atom	383
12.9.2. Kondensierte Phosphorsäuren	386
12.9.3. Peroxophosphorsäuren	388
12.9.4. Thiophosphorsäuren	388
12.9.5. Halogeno- und Amidophosphorsäuren	389
12.9.6. Oxo- und Thiosäuren des Arsens	389
12.10. Phosphazene	389
13. Kohlenstoff	393
13.1. Allgemeines	393
13.2. Bindungsverhältnisse	393
13.3. Modifikationen des Kohlenstoffs	397
13.4. Graphitverbindungen	400
13.4.1. Kovalente Graphitverbindungen	400
13.4.2. Ionische Graphitverbindungen	401
13.5. Chalkogenide des Kohlenstoffs	403
13.5.1. Oxide	403
13.5.2. Sulfide, Selenide, Telluride	405
13.5.3. Kohlensäuren und Karbonate	406
14. Silizium und Germanium	408
14.1. Allgemeines	408
14.2. Bindungsverhältnisse	408

10 Inhaltsverzeichnis

14.3. Die Elemente	412
14.4. Hydride	413
14.5. Halogenide	415
14.6. Oxide	418
14.7. Oxosäuren, Silikate und Germanate	420
14.8. Gläser	425
14.9. Organosilizium-Verbindungen	426
14.10. Sonstige Si-Verbindungen	428
15. Bor	430
15.1. Allgemeines	430
15.2. Bindungsverhältnisse	430
15.3. Elementares Bor	433
15.4. Borane und Hydridoborate	439
15.4.1. Allgemeines	439
15.4.2. Diboran	439
15.4.3. Höhere Borane	443
15.4.4. Hydridoborate	444
15.5. Carborane	447
15.6. Halogenide	450
15.7. Sauerstoffverbindungen des Bors	452
15.8. Bor-Stickstoff-Verbindungen	456
Sachregister	461
Formelregister	466

1. Einführung

Daß Atome zusammengesetzte Teilchen mit einer bestimmten Struktur sind, wurde zuerst aus Experimenten über die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen und von verdünnten Gasen (Gasentladungen) geschlossen. Elektronen waren danach offenbar Bestandteil aller Atome. Einen weiteren Hinweis auf die komplexe Natur schwerer Atome brachte die Entdeckung der Radioaktivität durch Becquerel (1896).

Lenard entdeckte um 1903, daß schnelle Elektronen eine große Anzahl von Atomen in einer Metallfolie ohne wesentliche Ablenkung durchdringen können. Er zog daraus als erster den Schluß, daß die Atome nicht, wie es bis dahin im Rahmen der kinetischen Gastheorie angenommen wurde, homogene und massive Kugeln sind, sondern daß in ihnen viel leerer Raum vorhanden sein muß. Aus der Winkelabhängigkeit der Elektronenstreuung konnte Lenard den Atomradius zu etwa 10^{-8} cm ermitteln und zeigen, daß ein Atom nur einen äußerst kleinen, massiven Kern mit dem ungefähren Radius von 10^{-12} cm besitzt.

Versuche von E. Rutherford, H. Geiger und E. Marsden (1906 bis 1909) über die Streuung von α -Teilchen beim Durchdringen einer Goldfolie bestätigten die Schlußfolgerungen von Lenard, daß die Masse eines Atoms in einem sehr kleinen Bezirk konzentriert ist, denn die meisten α -Teilchen durchsetzten die Folie ohne Streuung. 1911 schlug Rutherford ein detailliertes Modell vor: ein Atom sollte danach aus einem sehr kleinen, positiv geladenen Kern bestehen, der den größten Teil der Masse des Atoms besitzt und der von Elektronen umkreist wird. Für die Bewegung der Elektronen sollte die Äquivalenz von Zentrifugalkraft und Coulombscher Anziehungskraft maßgeblich sein. Die Zahl der Kernladungen sollte gleich der Zahl der Elektronen sein, damit das Atom nach außen elektrisch neutral ist. Aus der Streuung der α -Teilchen konnte Rutherford die Kernladungszahl berechnen. Sie ergab sich als übereinstimmend mit der Ordnungszahl des betreffenden Elementes im Periodensystem, das Mendelejew und L. Meyer 1869 aufgestellt hatten. Die Radien der Atomkerne wurden zu $\leq 10^{-12}$ cm ermittelt. Durch Vergleich mit den nach der kinetischen Gastheorie ermittelten Atomradien, die in der Größenordnung von 10^{-8} cm liegen, ergab sich damit, daß der größte Teil des Atomvolumens von den fast masselosen Elektronen beansprucht wurde.

N. Bohr konnte 1913 unter Verwendung der Planckschen Quantentheorie (1900) dieses Planetenmodell des Atoms für den Fall des Wasserstoffatoms exakt berechnen und erstmals eine detaillierte Deutung des Wasserstoff-Atom-spektrums geben. Bevor darauf näher eingegangen wird, sollen aber zunächst die Eigenschaften der Atombausteine betrachtet werden.

2. Elementarteilchen

Elementarteilchen sind kleinste Masseteilchen, die nicht aus kleineren Einheiten zusammengesetzt sind, die aber durch geeignete Reaktionen in andere Elementarteilchen umgewandelt werden können. Gegenwärtig sind einige Hundert Elementarteilchen bekannt. Für die Diskussion des Atombaus vom Standpunkt des Chemikers aus sind jedoch nur einige wenige von Bedeutung (vgl. Tabelle 1). Einstein hat 1905 im Rahmen seiner speziellen Relativitätstheorie die Äquivalenz von Masse und Energie formuliert:

$$E = m \cdot c^2 \quad (1)$$

c: Lichtgeschwindigkeit
 $2,998 \cdot 10^8$ m/sec

Man kann daher ein Teilchen durch seine Masse oder durch seine Energie charakterisieren. Während im physikalischen Schrifttum die Energie (in Elektronenvolt) bevorzugt wird, ist dem Chemiker die Klassifizierung nach der Masse geläufiger. Nach Einstein ist jedoch die Masse eines Teilchens von seiner Geschwindigkeit v abhängig:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (2)$$

c: Lichtgeschwindigkeit

m_0 ist die Masse für $v = 0$ und heißt Ruhemasse oder Restmasse. Solange v kleiner als $0,1 c$ bleibt, ist m um weniger als $0,5\%$ von m_0 verschieden. Für $v = 0,5 c$ erhält man jedoch bereits $m = 1,15 m_0$.

Zu den Elementarteilchen zählt man auch solche Formen der Energie, die wie die Photonen (Lichtquanten, γ -Quanten) die Ruhemasse Null besitzen. Die Energie der Photonen ist nach Einstein (1905) ihrer Frequenz ν proportional:

$$E = h \cdot \nu \quad (3)$$

h: Plancksche Konstante
 $6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s

Die Eigenschaften einiger Elementarteilchen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1 Eigenschaften einiger Elementarteilchen

Teilchen	Symbol	Ruhemasse ^a	Ladung ^b	Spin ^c	Bemerkungen
Photon	γ	0	0	1	stabil
Elektron	e^-	0,0005486	$-e$	1/2	stabil
Proton	p	1,007276	$+e$	1/2	stabil
Neutron	n	1,008665	0	1/2	$t_{1/2} = 12 \text{ min.}$
Neutrino	ν	0	0	1/2	stabil

a in atomaren Einheiten (vgl. S. 16)

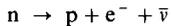
b in atomaren Ladungseinheiten (Elementarladungen, vgl. S. 17)

c Erläuterung des Spins auf S. 44 und S. 58

Aus der Streuung von hochenergetischen Elektronen an Protonen und Neutronen ergibt sich, daß diese beiden Teilchen nicht als punktförmige Massen anzusehen sind, sondern daß sie eine Struktur besitzen. Die Radien von Elektronen, Protonen und Neutronen liegen in der Größenordnung von 10^{-13} cm .

Protonen und Neutronen sind die Bausteine der Atomkerne. Sie sind in diesen durch Kernkräfte gebunden, die die stärkste bekannte Wechselwirkung zwischen Teilchen darstellen, deren Reichweite aber nur etwa 10^{-13} cm beträgt. Die Elektronen werden durch elektromagnetische Wechselwirkung an den Kern gebunden. Diese Art der Wechselwirkung (Coulomb-Anziehung entgegengesetzter Ladungen) ist auch für die chemische Bindung verantwortlich.

Neutronen sind außerhalb des Atomkerns instabil und zerfallen mit einer Halbwertszeit von etwa 12 Minuten in ein Proton, ein Elektron und ein Anti-Neutrino ($\bar{\nu}$):



Das Anti-Neutrino gleicht dem Neutrino in Masse, Spin und Lebensdauer. Beide Teilchen unterscheiden sich aber in ihren Reaktionen mit anderen Elementarteilchen.

3. Maßeinheiten und Umrechnungsfaktoren

Infolge neuer gesetzlicher Regelungen und internationaler Vereinbarungen tauchen im wissenschaftlichen Schrifttum neue Maßeinheiten für wichtige Meßgrößen auf, so daß an dieser Stelle eine kurze Erläuterung der künftig zu verwendenden Einheiten und Symbole sowie der Umrechnungsfaktoren angebracht erscheint. Die neuen Maßeinheiten werden als Internationale Einheiten oder als SI-Einheiten bezeichnet.

Basiseinheit der *Länge* ist das Meter [m]. Davon abgeleitete Einheiten sind: $1\text{ m} = 10^2\text{ cm} = 10^3\text{ mm} = 10^6\text{ }\mu\text{m}$ (Mikrometer) $= 10^9\text{ nm}$ (Nanometer) $= 10^{12}\text{ pm}$ (Pikometer). Als atomare Längeneinheit gilt: $1a_0 = 0,5292 \cdot 10^{10}\text{ m}$ (Radius des H-Atoms nach Bohr). Daneben wird auch noch die Einheit 1 \AA (Ångström) $= 10^{-10}\text{ m} = 100\text{ pm}$ verwendet.

Basiseinheit der *Masse* ist das Kilogramm [kg]. $1\text{ kg} = 1000\text{ Gramm [g]}$. Als atomare Masseneinheit [u] wird die Größe $1\text{ u} = 1,6605 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$ verwendet, das ist $\frac{1}{12}$ der Masse eines Atoms des Nuklids ^{12}C (Kohlenstoff-12).

Basiseinheit der *Zeit* ist die Sekunde [s].

Basiseinheit der *Energie* ist das Joule [J]. $1\text{ J} = 2,39 \cdot 10^{-4}\text{ kcal}$ bzw. $1\text{ kcal} = 4,187 \cdot 10^3\text{ J} = 4,187\text{ kJ}$. Als atomare Einheit der Energie kann das Elektronenvolt [eV] verwendet werden, das ist die Energie, die ein Elektron beim Durchlaufen einer Potentialdifferenz von 1 Volt gewinnt. $1\text{ eV} = 3,83 \cdot 10^{-23}\text{ kcal} = 1,602 \cdot 10^{-12}\text{ erg} = 8066\text{ cm}^{-1} = 1,602 \cdot 10^{-19}\text{ J}$. Die Einheiten cal, kcal, erg und cm^{-1} sollen als Energiemaße nicht mehr verwendet werden.

Einheit der *Temperatur* ist das Kelvin [K]. Der Tripelpunkt des Wassers (0°C) liegt bei 273,16 K, der Siedepunkt des Wassers bei 373,16 K. Als ein besonderer Name für das Kelvin ist der Grad Celsius ($^\circ\text{C}$) weiterhin zugelassen. Die Symbole grad und $^\circ\text{K}$ sollen jedoch nicht mehr verwendet werden.

Basiseinheit des *Druckes* ist das Pascal [Pa] oder das Bar [bar]. $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa} = 750\text{ Torr} = 0,987\text{ atm}$. Weiterhin gebräuchliche Druckeinheit ist das Torr. $1\text{ Torr} = 133,3\text{ Pa} = 1,333\text{ mbar}$ (Millibar).

Als Einheit der *Stromstärke* gilt nach wie vor das Ampère [A] und für die *Ladung*

(Elektrizitätsmenge) das Coulomb [C]. Als atomare Ladungseinheit verwendet man die Elektronenladung: $1 e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Einheit der *Stoffmenge* ist das Mol [mol]. 1 mol ist die Stoffmenge eines Systems, bestehend aus Atomen, Molekülen, Elektronen oder dergleichen, die aus ebenso vielen Teilchen besteht, wie Atome in 12 g des Nuklids ^{12}C enthalten sind, das sind $6,022 \cdot 10^{23}$ Stück.

4. Atommodelle

4.1. Struktur und Eigenschaften der Elektronenhülle

4.1.1. Das Wasserstoffatom

Das Bohrsche Atommodell:

Das Wasserstoffatom besteht aus einem Proton und einem Elektron. Nach Bohr bildet das Proton den Atomkern, in dessen kugelsymmetrischem elektrischen Feld das Elektron auf einer Kreisbahn rotiert. Das Atom hat also die Gestalt einer Kreisscheibe.

Die Energie des H-Atoms setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Der erste Teil ist die potentielle Energie U , die aus der Coulomb-Anziehung der beiden entgegengesetzten Ladungen resultiert:

$$U = - \int_{\infty}^r K \, dr = + \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} \, dr = \frac{-e^2}{r} = E_{\text{pot}} \quad (5)$$

$$K = \frac{(+e) \cdot (-e)}{r^2}$$

r : Abstand Kern/Elektron

Die Energie der unendlich weit voneinander entfernten Teilchen Proton und Elektron ist definitionsgemäß Null ($E = 0$). Wenn sich aber das Elektron dem Proton bis auf den Abstand r nähert, geht das System in einen energetisch günstigeren Zustand über ($E < 0$). Die gewonnene Energie $+ \frac{e^2}{r}$ wird teilweise frei, teilweise

aber in kinetische Energie umgewandelt. Das Atom kann nur stabil sein, wenn Elektron und Proton um den gemeinsamen Schwerpunkt rotieren. Wegen der sehr viel kleineren Masse des Elektrons im Vergleich zum Proton liegt der Schwerpunkt aber praktisch im Atomkern, den man daher als ruhend betrachten kann. Dann ergibt sich:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot \theta \cdot \omega^2 \quad (6)$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \omega^2 r^2$$

$$\theta = m \cdot r^2 \text{ Trägheitsmoment} \quad \varphi \text{ in der Zeit } t \text{ überstrichener Winkel}$$

$$\omega = \frac{\varphi}{t} \text{ Winkelgeschwindigkeit}$$

Die kinetische Energie ist im Gegensatz zur potentiellen Energie stets positiv. Die Gesamtenergie

$$E = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} \quad (7)$$

muß bei einem stabilen Zustand immer negativ sein, d. h. bei der Bildung des Atoms aus Kern und Elektron muß Energie frei werden. Daher muß gelten:

$$|E_{\text{pot}}| > E_{\text{kin}}$$

Die spätere Rechnung (S. 20) ergibt für das H-Atom nach Bohr:

$$E_{\text{kin}} = \frac{e^2}{2r} = \frac{1}{2} |E_{\text{pot}}| \quad (8)$$

Eine stabile Rotation des Elektrons um den Kern erfordert die Äquivalenz von Coulomb-Anziehung (Zentripetalkraft) und Zentrifugalkraft $m\omega^2 r$:

$$\frac{e^2}{r^2} = m\omega^2 r \quad (9)$$

Da e und m konstant sind, gilt $\omega^2 \sim 1/r^3$, d. h. die Rotationsgeschwindigkeit erhöht sich mit kleiner werdendem Bahnradius. Da eine kontinuierliche Variation von r zwischen den Werten Null und ∞ aber offensichtlich physikalisch sinnlos ist, postulierte Bohr bestimmte stationäre Zustände durch die Bedingung, daß der Bahndrehimpuls p_1 des Elektrons nur ein ganzzahliges Vielfaches n eines Elementarimpulses $h/2\pi$ betragen darf entsprechend der Gleichung:

$$p_1 = \theta \cdot \omega = m\omega^2 r^2 = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (10)$$

p_1 Drehimpuls

h Plancksche Konstante

n Hauptquantenzahl ($n = 1, 2, 3, \dots$)

Nach (10) ist der Drehimpuls p_1 gequantelt (Bohrsche Quantenbedingung). n wird Hauptquantenzahl genannt. Den Zustand mit $n = 1$ unterscheidet man als Grundzustand von den angeregten Zuständen mit $n > 1$. Auf Kreisbahnen, die die Bedingung (10) erfüllen, bewegt sich das Elektron, ohne Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung zu verlieren, obwohl es sich um einen zeitlich veränderlichen Dipol handelt, der nach der klassischen Theorie ständig Energie abstrahlen sollte. Für diesen Widerspruch liefert die Bohrsche Theorie keine Begründung. Aus den Gleichungen (9) und (10) ergibt sich für den Radius des H-Atoms folgender Ausdruck:

$$r = n^2 \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot e^2 \cdot m} = n^2 \cdot a_0 \quad (11)$$

Für $n = 1$ erhält man $r = 0,5292 \text{ \AA}$. Diese Größe wird als a_0 abgekürzt und oft als

atomare Einheit (aE) der Länge benutzt. Auch die Bezeichnung 1 Bohr ist für a_0 in Gebrauch.

Aus (5) und (6) kann man unter Verwendung von (7) und (9) die Gesamtenergie E berechnen:

$$E = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = -\frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{2r} = -\frac{e^2}{2r} \quad (12)$$

Setzt man nun nach Gleichung (11) den Radius r ein, so ergibt sich:

$$E = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{2\pi^2 \cdot e^4 \cdot m}{h^2} = \frac{1}{n^2} \cdot E_1 \quad (13)$$

E_1 , die Energie des Grundzustandes, beträgt nach (13):

$$E_1 = -13,605 \text{ eV} = -1313,0 \text{ kJ/mol}$$

Dieser Betrag ist bei der Trennung von Proton und Elektron aufzuwenden. Bis auf das Vorzeichen ist E_1 also identisch der Ionisierungsenergie I des Grundzustandes. Der berechnete Wert stimmt sehr gut mit der experimentellen Ionisierungsenergie von 1312,2 kJ/mol überein. Die Übereinstimmung kann aber noch weiter verbessert werden, wenn man die oben eingeführte Näherung eines ruhenden Atomkerns aufgibt und die Rotation von Kern und Elektron um den gemeinsamen Schwerpunkt dadurch berücksichtigt, daß man in (11) und (13) statt der Elektronenmasse m die reduzierte Masse μ einsetzt:

$$\mu = \frac{m \cdot M}{m + M}$$

m : Elektronenmasse

M : Kernmasse

Für das H-Atom beträgt $\mu = 0,9995 \cdot m$. Man erhält dann für E_1 den Wert 1312,6 kJ/mol.

Um zu prüfen, ob auch eine relativistische Massenvergrößerung des Elektrons nach Gleichung (2) infolge seiner Geschwindigkeit eintritt, kann man aus der kinetischen Energie, die sich nach (12) zu $E_{\text{kin}} = -E$ ergibt, die Geschwindigkeit v errechnen. Für den Grundzustand erhält man $v = 2,2 \cdot 10^6 \text{ m/s}$. Bei dieser Geschwindigkeit ist m aber nur um weniger als 0,005% von der Ruhemasse m_0 verschieden.

Die Kreisbahn des Elektrons nennt man heute allgemein *Orbital* (orbit, engl. Kreisbahn). Dieser Begriff wird aber auch bei anderen Atommodellen für den Aufenthaltsort des Elektrons verwendet, selbst wenn kein kreisförmiger Umlauf des Elektrons um den Kern postuliert wird.

Der Energieinhalt eines Elektrons in einem bestimmten Orbital wird *Orbitalenergie* genannt. Dieser Energiebetrag wird beim Einfang eines Elektrons aus unendlich

großer Entfernung in das entsprechende Orbital frei. Die Orbitalenergie ist daher immer negativ und ein Maß für die »Stabilität« eines Orbitals.

Im Falle des H-Atoms ist die Orbitalenergie identisch der negativen Ionisierungsenergie des betreffenden Zustandes und kann direkt aus Gleichung (13) berechnet werden. Für die Zustände mit den Hauptquantenzahlen 1 bis 6 sind die Orbitalenergien E und die Kreisbahnradien r in Tabelle 2 zusammengestellt und in den Abbildungen 1 und 2 veranschaulicht.

Tab. 2 Orbitalenergien E und Bahnradien r für verschiedene Zustände des H-Atoms nach Bohr (n : Hauptquantenzahl)

n	1	2	3	4	5	6	∞
E	-1312	-328	-146	-82	-52	-36	0 [kJ/mol]
r	0,53	2,12	4,76	8,47	13,23	19,05	∞ [Å]

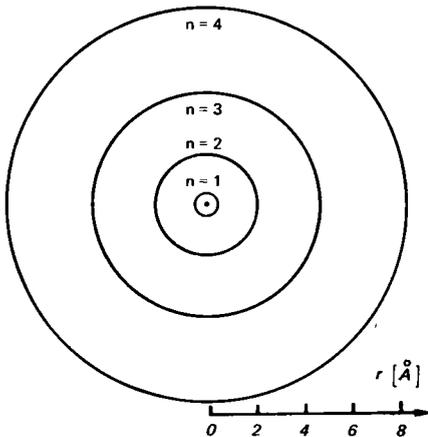


Abb. 1. Elektronenbahnen des H-Atoms nach Bohr im Grundzustand ($n = 1$) und in den ersten drei angeregten Zuständen ($n = 2, 3, 4$).

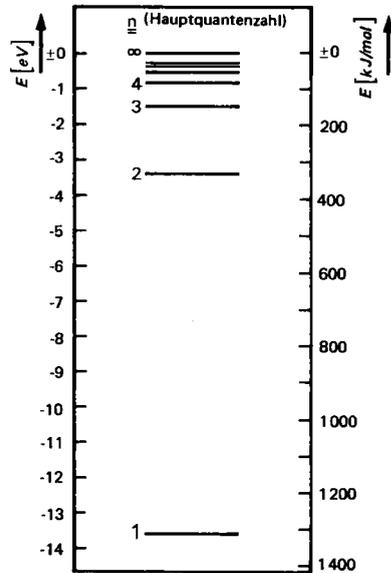


Abb. 2. Energieniveaudiagramm des H-Atoms nach Bohr. E ist die Orbitalenergie des betreffenden Zustandes. Die Zustände mit n zwischen 7 und ∞ sind nicht eingezeichnet.

Die Bohrschen Modellvorstellungen lassen sich uneingeschränkt auf isoelektronische Atome und Ionen wie D, T, He^+ , Li^{2+} usw. übertragen, wenn man die entsprechend höhere Kernmasse M und die Kernladungszahl Z (Protonenzahl) berücksichtigt. Die reduzierte Masse

μ wird mit steigender Kernmasse praktisch identisch mit der Elektronenmasse m , da die Summe $M + m$ dann kaum noch von M verschieden ist. Daher kann man bei schwereren Einelektronenatomen in (11) und (13) mit m statt mit μ rechnen. Für e^2 hat man $Z \cdot e^2$ einzusetzen. Man erhält dann beispielsweise für den Radius des He^+ im Grundzustand $0,30 \text{ \AA}$ und für die Ionisierungsenergie 5251 kJ/mol .

Das wichtigste Ergebnis der Bohrschen Theorie besteht darin, daß sie erstmals die Deutung der Linienspektren der Atome erlaubte. Die Emissionslinien des H-Atoms, die man z. B. bei der Anregung von Wasserstoffgas mittels einer elektrischen Entladung beobachten kann, können sogar exakt berechnet werden.

Die Energiedifferenz ΔE zwischen zwei Zuständen i und j des H-Atoms ergibt sich aus Gleichung (13) wie folgt:

$$\Delta E = E_j - E_i = \frac{2\pi^2 \cdot e^4 \cdot \mu}{h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad n_j > n_i \quad (14)$$

Nach Bohr sind Übergänge zwischen beliebigen Zuständen i und j möglich, wenn die erforderliche oder überschüssige Energie in Form elektromagnetischer Strahlung (Photonen) der Frequenz ν absorbiert oder emittiert wird. Dabei muß die Bedingung

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (15)$$

erfüllt sein (Bohrsches Korrespondenzprinzip). Durch Absorption oder Emission eines Photons gelangt das Elektron also in ein Orbital mit größerer oder kleinerer Hauptquantenzahl.

In der Spektroskopie verwendet man zur Charakterisierung einer Spektrallinie statt der Frequenz ν meistens die Wellenzahl, für die ebenfalls das Symbol ν eingebürgert ist. Die Wellenzahl ist der reziproke Wert der in cm gemessenen Wellenlänge λ , d. h. mit anderen Worten die Zahl der Wellen pro Zentimeter: $\nu = 1/\lambda$. Aus (14), (15) und (4) erhält man dann für das H-Atom:

$$\nu [\text{cm}^{-1}] = \frac{2\pi^2 \cdot e^4 \cdot \mu}{c \cdot h^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) = R_H \cdot \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad (16)$$

Die Rydberg-Konstante R_H hat für das H-Atom den Wert $109677,58 \text{ cm}^{-1}$.

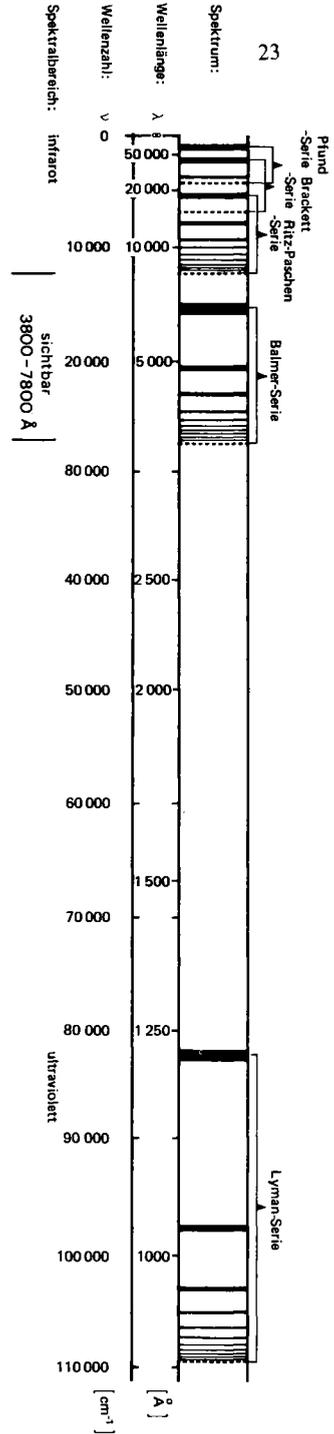
Das Emissionsspektrum des H-Atoms (Abb. 3) besteht aus Serien von Linien. Diese Serien, die nach ihren Entdeckern benannt werden, entstehen durch den Übergang eines Elektrons von einem beliebigen energiereichen und damit instabilen Orbital in ein bestimmtes energieärmeres und damit stabileres Orbital (vgl. Tab. 3). Die Wellenzahlen der einzelnen Linien stimmen sehr gut mit den aus Gleichung (16) berechneten Werten überein.

Aus diesen Erörterungen geht hervor, daß man mittels Atomspektroskopie sowohl Atomorbitale (genauer: Atomzustände) nachweisen als auch Orbitalenergien experimentell ermitteln kann.

Tab. 3 Die Serien des Wasserstoff-Atomspektrums

	n_i	n_j	die Hauptlinien liegen im
Lyman-Serie	1	2,3,...	ultravioletten Bereich
Balmer-Serie	2	3,4,...	sichtbaren Bereich
Paschen-Serie	3	4,5,...	infraroten Bereich
Brackett-Serie	4	5,6,...	infraroten Bereich
Pfund-Serie	5	6,7,...	infraroten Bereich

Abb. 3. Schematische Darstellung des Wasserstoff-Atom-Spektrums. Die Intensitäten sind durch die Dicke der Striche angedeutet. Gestrichelte Linien bezeichnen die Seriengrenze, an die sich manchmal ein kontinuierliches Spektrum anschließt.



Leistungsfähigkeit und Grenzen des Bohrschen Atommodells:

Die Bohrsche Theorie postuliert die Quantelung des Drehimpulses und die strahlungslose Rotation von Elektron und Kern, ohne dafür Begründungen geben zu können. Auf der Grundlage dieser Postulate können die Quantelung der Energie abgeleitet und die Orbitalenergien exakt berechnet werden. Die quantitative Deutung des Linienspektrums des H-Atoms zeigt, daß die Annahme einer Bewegung des Elektrons um den Kern in verschiedenen stationären Zuständen richtig ist. Die Coulomb-Anziehung ist die einzige Kraftwirkung zwischen Kern und Elektron. Ein großer Vorteil dieses Modells ist seine Anschaulichkeit.

Die Unvollkommenheit der Bohrschen Theorie zeigt sich jedoch bereits bei ihrer Anwendung auf Mehrelektronenatome und auf Bindungsprobleme. Aber auch einige Eigenschaften des H-Atoms selbst stehen im Widerspruch zur Theorie. So sollte das H-Atom in allen Energiezuständen einen Drehimpuls besitzen, der von der kreisförmigen Bewegung des Elektrons um den Kern herrührt und der wegen der Ladung des Elektrons mit einem magnetischen Moment verknüpft sein müßte. Beides trifft aber z. B. für den Grundzustand des H-Atoms nicht zu. Auch das Verhalten des H-Atoms in einem Magnetfeld, in dem eine Aufspaltung gewisser Energiezustände erfolgt, kann die Bohrsche Theorie nicht deuten. Sie versagt schließlich auch bei der Erklärung von Feinheiten des H-Atomspektrums. Beispielsweise zeigt sich bei einer Steigerung der spektroskopischen Auflösung auf das äußerste Maß, daß jede Linie der Balmer-Serie aus mehreren, mindestens aber aus zwei Linien zusammengesetzt ist, deren Wellenzahlen sich allerdings nur sehr wenig unterscheiden.

Einige dieser Unzulänglichkeiten der Bohrschen Theorie versuchte A. Sommerfeld (1915) durch die zusätzliche Einführung elliptischer Elektronenbahnen verschiedener Exzentrizität zu überwinden. Entsprechend der Charakterisierung einer Ellipse durch zwei Größen, z. B. die große und die kleine Halbachse, mußte Sommerfeld eine zweite Quantenzahl einführen. Diese ist als Vorläufer der Nebenquantenzahl l anzusehen, die sich aus dem wellenmechanischen Atommodell ergibt. Eine Deutung der komplizierten Spektren von Mehrelektronenatomen konnte aber auch die Bohr-Sommerfeldsche Theorie nicht geben.

Das wellenmechanische Modell des H-Atoms:

Das wellenmechanische Atommodell berücksichtigt im Gegensatz zur Bohr-Sommerfeld-Theorie zwei wichtige Prinzipien der Atomphysik, nämlich die Unschärferelation nach Heisenberg und den Welle-Teilchen-Dualismus. Das Ergebnis ist eine alternative mathematische Beschreibung des H-Atoms, die den experimentellen Befunden besser gerecht wird, aber weniger anschaulich ist.

Die Heisenbergsche Unschärferelation (1927) besagt, daß es prinzipiell unmöglich ist, von einem Teilchen gleichzeitig Ort und Impuls mit beliebiger Genauigkeit zu ermitteln. Beide Größen sind vielmehr mit einer Unschärfe Δx bzw. Δp behaftet, für die folgende Beziehung gilt:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \quad (17)$$

Die Unschärfe, mit der die Ortskoordinate x nur ermittelt werden kann, wird um so größer, je genauer die Bestimmung des Impulses $p = m \cdot v$ erfolgt und umgekehrt. Wegen des kleinen Betrages der Planckschen Konstanten h spielt die Beziehung (17) nur bei atomaren Dimensionen und Massen eine Rolle. Die Ursache dieser Unschärfebeziehung ist anschaulich so zu verstehen, daß eine Ortsbestimmung bei einem Elementarteilchen oder Atom nur mit einem merklichen Eingriff in das System möglich ist, der zwangsläufig eine Änderung des Impulses (der Geschwindigkeit) mit sich bringt.

Das Bohrsche Atommodell steht im Widerspruch zur Unbestimmtheitsrelation. Diese gilt für eine Rotationsbewegung in der Form:

$$\Delta p_1 \cdot \Delta \varphi \geq \frac{h}{2\pi} \tag{18}$$

$$p_1 = m\omega r^2 \text{ Drehimpuls}$$

φ Winkel

Bei einem Atom, bei dem der Bahnradius und damit auch der Bahnumfang genau bekannt sind, kann man, ausgehend von einem definierten Anfangszustand (z. B. $\varphi = 0$ bei $t = 0$), jeden späteren Aufenthaltsort φ des Elektrons genau berechnen, da die Geschwindigkeit des Elektrons ebenfalls genau bekannt ist. Dieser Sachverhalt steht aber im Widerspruch zur Beziehung (18), denn p_1 ist durch die Quantenbeziehung (10) genau festgelegt, und damit kann man φ nicht genau ermitteln.

Aus diesen Überlegungen geht hervor, daß nur eine völlige Unbestimmtheit von φ , d. h. eine räumliche Delokalisierung des Elektrons eine genaue Bestimmung des Drehimpulses ermöglicht. Dies wird erreicht, indem man das Elektron mathematisch als *Materiewelle* behandelt. L. de Broglie konnte 1924 zeigen, daß ein Teilchen der Masse m und der Geschwindigkeit v eine Welle der Länge λ entspricht, wobei folgende Beziehung gilt:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \tag{19}$$

Diese Gleichung wurde unter Verwendung der Ergebnisse der speziellen Relativitätstheorie in Form der Gleichungen (1) und (2) abgeleitet.

In Tabelle 4 sind die nach Gleichung (19) berechneten Wellenlängen für einige Teilchen angegeben. Elektronenstrahlen zeigen beim Durchgang durch ein Kristallgitter ähnliche Beugungs- und Interferenzerscheinungen wie Röntgenstrahlen. Die aus dem Interferenzbild ermittelten Wellenlängen stimmen mit den nach (19) berechneten überein. Bei Verwendung geeigneter Kristalle (z. B. LiF) lassen sich auch mit schwereren Teilchen wie Atomen (He) oder Molekülen (H₂) Interferenzen beobachten. Voraussetzung ist immer, daß die Gitterkonstante in der Größenordnung der de Broglie-Wellenlänge liegt.

Materiewellen nach de Broglie haben aufgrund ihrer mathematischen Ableitung zwei für den Atombau wesentliche Eigenschaften: sie sind harmonische Schwingun-

Tab. 4 de Broglie-Wellenlängen einiger Teilchen

Teilchen	Masse [g]	kinet. Energie [eV]	Geschwindigkeit [m/s]	Wellenlänge [Å]
Elektron	$0,91 \cdot 10^{-27}$	1	$5,9 \cdot 10^5$	12,3
Elektron	$0,91 \cdot 10^{-27}$	100	$5,9 \cdot 10^6$	1,23
Elektron	$0,91 \cdot 10^{-27}$	10000	$5,9 \cdot 10^7$	0,12
Proton	$1,67 \cdot 10^{-24}$		$1,38 \cdot 10^5$	0,029
H ₂ (200 °C)	$3,3 \cdot 10^{-24}$		$2,4 \cdot 10^3$	0,82

gen und besitzen weder Anfang noch Ende, sind also unbegrenzt. In einem Elektronenstrahl, der sich im feldfreien Raum ausbreitet, haben die Elektronen die potentielle Energie Null. Einem solchen Strahl entspricht eine unendlich lange, fortschreitende Welle entsprechend Gleichung (19). Die Wellenlänge kann dabei beliebige Werte besitzen, da die kinetische Energie der Elektronen nicht gequantelt ist. Das Elektron im zentralsymmetrischen Feld eines Atomkerns führt eine Rotations- und Oszillationsbewegung um einen Gleichgewichtspunkt aus, der im gemeinsamen Schwerpunkt des Systems liegt. Einer solchen Bewegung entspricht eine stehende Materiewelle.

Stehende Wellen sind im Gegensatz zu fortschreitenden Wellen dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Amplitude eine Funktion der Ortskoordinaten ist. Sie wird daher durch eine Funktion $\psi(x, y, z)$ dargestellt. Diese Amplitudenfunktion ist an bestimmten Stellen, den Schwingungsknoten, gleich Null. Bei einer dreidimensionalen Welle treten die Schwingungsknoten in Form von Knotenflächen auf, die eben oder gekrümmt sein können. Diese Knotenflächen entsprechen den Knotenpunkten einer eindimensionalen Welle, z. B. in einem Stab, und den Knotenlinien bei zweidimensionalen stehenden Wellen, wie z. B. bei einer schwingenden Kreisscheibe.

Die Amplitude einer stehenden Welle ist zeit- und ortsabhängig und daher durch eine Funktion $\Psi(x, y, z, t)$ darzustellen. Man kann aber diese Amplitudenfunktion im allgemeinen als ein Produkt aus zwei Funktionen auffassen, von denen die eine nur von den Ortskoordinaten und die andere nur von der Zeit abhängt. Für den Fall einer harmonischen Schwingung macht man folgenden Ansatz:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot e^{-2\pi i \nu t} \quad (20)$$

$\psi(x, y, z)$ ist die maximale Amplitude an der Stelle x, y, z .

Im Rahmen des wellenmechanischen Modells des H-Atoms wird das Elektron als eine kugelförmige stehende Welle aufgefaßt, die den gesamten Raum um den Atomkern erfüllt, also unbegrenzt ist. Die Kugelsymmetrie ist durch das Kernfeld bedingt. Nach der Wellenlehre ist nun die Änderung der Schwingungsamplitude Ψ einer Kugelwelle, die sich mit der Geschwindigkeit u im Raum ausbreitet, als Funktion der Zeit t und der Koordinaten x, y, z durch folgende Wellengleichung gegeben:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} - \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0 \quad (21)$$

Diese Differentialgleichung kann durch einige einfache Umformungen in einen für die Beschreibung des H-Atoms brauchbaren Ansatz überführt werden:

- Aus Gleichung (20) erhält man durch Differenzieren die in (21) vorkommenden zweiten partiellen Differentiale,
- für jede Schwingung gilt $u = \lambda \cdot \nu$ (ν = Frequenz),
- für λ setzt man nach Gleichung (19) $h/m \cdot \nu$ ein und
- für $1/2 m \cdot \nu^2$, die kinetische Energie, setzt man entsprechend Gleichung (7) die Differenz $E-U$ ein.

Damit erhält man aus Gleichung (21) die sogenannte zeitunabhängige *Schrödinger-Gleichung*, die von Schrödinger 1926 abgeleitet wurde:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0 \quad (22)$$

Die Schrödinger-Gleichung enthält nur noch die Amplitudenfunktion $\psi(x, y, z)$, die zeitunabhängig ist. ψ nennt man im allgemeinen Wellenfunktion. Jede Funktion ψ , die die Bedingungen der Schrödinger-Gleichung erfüllt, heißt eine ihrer Lösungen.

Die Schrödinger-Gleichung ist exakt nur für Eielektronenatome lösbar, weil man nur für das Eielektronenproblem die potentielle Energie U genau angeben kann. Man setzt für U wie auch im Rahmen der Bohrschen Theorie:

$$U = - \frac{e^2 \cdot Z}{r} \quad (23)$$

Z : Kernladungszahl

Dieser Ansatz bedeutet, daß auch das wellenmechanische Atommodell auf der Coulomb-Anziehung von Kern und Elektron basiert und daß andere Kräfte nicht vorhanden sind oder, wie die um sehr viele Größenordnungen kleinere Gravitation, vernachlässigt werden können. Die Gesamtenergie E des Atoms muß auch hier in allen stationären Zuständen negativ sein.

Von allen Lösungen, die für negative Werte von E gefunden werden können, sind nun aber nur diejenigen physikalisch sinnvoll, bei denen die Wellenfunktion $\psi(x, y, z)$ überall eindeutig, endlich und stetig ist und im Unendlichen verschwindet. Unter diesen einschränkenden Bedingungen zeigt sich, daß nur für ganz bestimmte Werte von E Lösungen ψ existieren. Diese Werte $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ nennt man die Eigenwerte des Atoms, die Lösungen ψ werden oft als Eigenfunktionen bezeichnet. Sie entsprechen denjenigen stationären Zuständen des Atoms, bei denen sich die Materiewelle nicht durch Interferenz überall auslöscht. Dieses Ergebnis bedeutet, daß sich die Quantelung der Energie eines Atoms im Rahmen des wellenmechanischen Modells zwangsläufig aus den Welleneigenschaften des Elektrons ergibt. Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist die Existenz entarteter Elektronenzustände. Ordnet

man die Eigenwerte unter Beachtung des Vorzeichens nach steigender Energie, so gehören zu jedem Wert E_n gerade n^2 Eigenfunktionen ψ , d. h. n^2 energiegleiche Atomzustände, die sich aber in der räumlichen Struktur der stehenden Elektronenwelle unterscheiden. n heißt Hauptquantenzahl.

Hinsichtlich der Frage nach dem Aufenthaltsort des Elektrons hat die Wellenfunktion ψ selbst keine anschauliche Bedeutung. Nach M. Born (1926) ist jedoch das Produkt

$$\psi^2 dV = \psi^2 dx dy dz \quad (24)$$

ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, das Elektron zu einem bestimmten Zeitpunkt im Volumenelement dV anzutreffen. Der Wert von ψ^2 gibt gewissermaßen die relative Dichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit an. Diese auch als Elektronendichte oder Wahrscheinlichkeitsdichte bezeichnete Größe muß überall endlich sein mit Ausnahme der Knotenflächen, in denen sie ebenso verschwindet wie im Unendlichen. Ist die Funktion ψ normiert (S. 33), so gibt das Produkt $\psi^2 dV$ nicht nur die relative sondern die absolute Aufenthaltswahrscheinlichkeit an.

Nach Heisenberg ist die Energie E eines atomaren Systems zu einem bestimmten Zeitpunkt t nicht genau angebar, denn die Unschärferelation gilt auch für die gleichzeitige Bestimmung von E und t , und zwar in der Form $\Delta E \cdot \Delta t \geq h/2\pi$. Wenn man daher die Energie eines Atoms mit einem bestimmten Eigenwert genau vorgibt (ΔE sehr klein), so kann der betreffende Zustand nur als zeitliches Mittel in einem großen Zeitraum (Δt sehr groß) verstanden werden, damit die Unschärferelation erfüllt wird. Zu einem bestimmten Zeitpunkt kann man daher nur Wahrscheinlichkeitsangaben über ein Atom machen. Die Eigenfunktion ψ , die zu einem bestimmten Eigenwert E_n gehört, ist daher selbst schon eine Wahrscheinlichkeitsgröße. Aus diesem Grunde kann das wellenmechanische Atommodell nicht die wahre, sondern nur die wahrscheinlichste Struktur eines einzelnen Atoms wiedergeben.

Betrachtet man andererseits eine sehr große Anzahl von Atomen, etwa 1 mmol entsprechend $6 \cdot 10^{20}$ Stück, so ist die Gesamtenergie E dieses Systems derart groß, daß jetzt ein großer absoluter Fehler ΔE immer noch zu einem verschwindend kleinen relativen Fehler der Energie führt. Daher ist die Energie bei einem makroskopischen System auch in einem kurzen Zeitintervall Δt sehr genau definiert und bestimmbar. Da man bei den meisten Experimenten mit einer derart großen Zahl von Atomen arbeitet, erhält man also auch in einer kurzen Meßzeit die nach der Statistik wahrscheinlichsten Werte der betreffenden Meßgrößen.

Für spätere Diskussionen ist es notwendig, noch eine etwas andere Schreibweise der Schrödinger-Gleichung einzuführen. Zunächst schreibt man für die Summe der zweiten partiellen Differentiale nach den drei cartesischen Koordinaten das Symbol ∇^2 . Dieser Ausdruck heißt Laplace-Operator:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \equiv \nabla^2$$

$\nabla^2 \psi$ ist also identisch mit dem ersten Teil der Schrödinger-Gleichung in der Form

(22). Löst man diese Gleichung nach $E \cdot \psi$ auf, so erhält man:

$$E \cdot \psi = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U \right) \psi \quad (25)$$

Hierin nennt man den Klammerausdruck *Hamilton-Operator* und gibt diesem das Symbol H . Man schreibt daher einfach:

$$E \cdot \psi = H\psi \quad (26)$$

Das Symbol H bedeutet also die Anwendung einer bestimmten Rechenoperation auf die dahinter stehende Funktion ψ . $H\psi$ ist daher nicht einfach ein Produkt, wie es z. B. auf der linken Seite von Gleichung (26) steht. Diese Gleichung stellt nunmehr die einfachste Form der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung dar.

Elektronenzustände des Wasserstoffatoms:

Die Schrödinger-Gleichung liefert für jeden Eigenwert E_n gerade n^2 entartete Elektronenzustände. Die zugehörigen Eigenfunktionen unterscheiden sich in ihrer Symmetrie, in der Anordnung der Knotenflächen und in der räumlichen Orientierung bezüglich eines festen Koordinatensystems.

Die aus der Schrödinger-Gleichung abgeleiteten Elektronenzustände, die man auch als Orbitale bezeichnet, werden durch jeweils drei Quantenzahlen charakterisiert: Die *Hauptquantenzahl* n gibt formal die um 1 vermehrte Zahl der Knotenflächen der Wellenfunktion an. Alle Zustände gleicher Hauptquantenzahl sind entartet. n ist immer ganzzahlig: 1, 2, 3, ... n .

Die *Nebenquantenzahl* l gibt formal die Zahl der Knotenflächen an, die durch den Atommittelpunkt gehen. l bestimmt den Drehimpuls des Elektrons, der aus dessen Bewegung um den Kern resultiert. Daher heißt l auch Bahndrehimpulsquantenzahl. Zu jedem Wert n gehören $n-1$ Werte von l , beginnend mit Null: 0, 1, 2, ... $n-1$.

Die *Magnetquantenzahl* m bestimmt die räumliche Orientierung der Orbitale gleicher Haupt- und Nebenquantenzahl und heißt daher auch Achsenquantenzahl. In einem Magnetfeld hängt die Energie der Orbitale auch von ihrer Orientierung, d. h. von m ab. m kann folgende Werte annehmen: 0, ± 1 , ± 2 , ... $\pm l$.

Abbildung 4 zeigt die beim H-Atom möglichen Elektronenzustände für die Hauptquantenzahlen 1 bis 4. Die Zustände gleicher Hauptquantenzahl bilden zusammen eine »Schale«. Innerhalb jeder Schale bilden die Zustände (Orbitale) gleicher Nebenquantenzahl ein »Niveau«. Die Schalen werden nach steigenden Werten von n mit den Symbolen K, L, M ... belegt.

Zur Kurzbezeichnung eines Orbitals verwendet man nicht die Quantenzahlen selbst sondern bestimmte Symbole. Diese setzen sich zusammen aus der Hauptquantenzahl n , einem Symbolbuchstaben für die Nebenquantenzahl l und einem Index, der die räumliche Orientierung im cartesischen Koordinatensystem (x, y, z) angibt, dessen Ursprung in den Atomkern gelegt wird. Die Symbolbuchstaben für l und der Entartungsgrad der Niveaus sind aus der folgenden Aufstellung zu sehen. Der Entartungsgrad gibt die Zahl der Orbitale an, die das Niveau bilden:

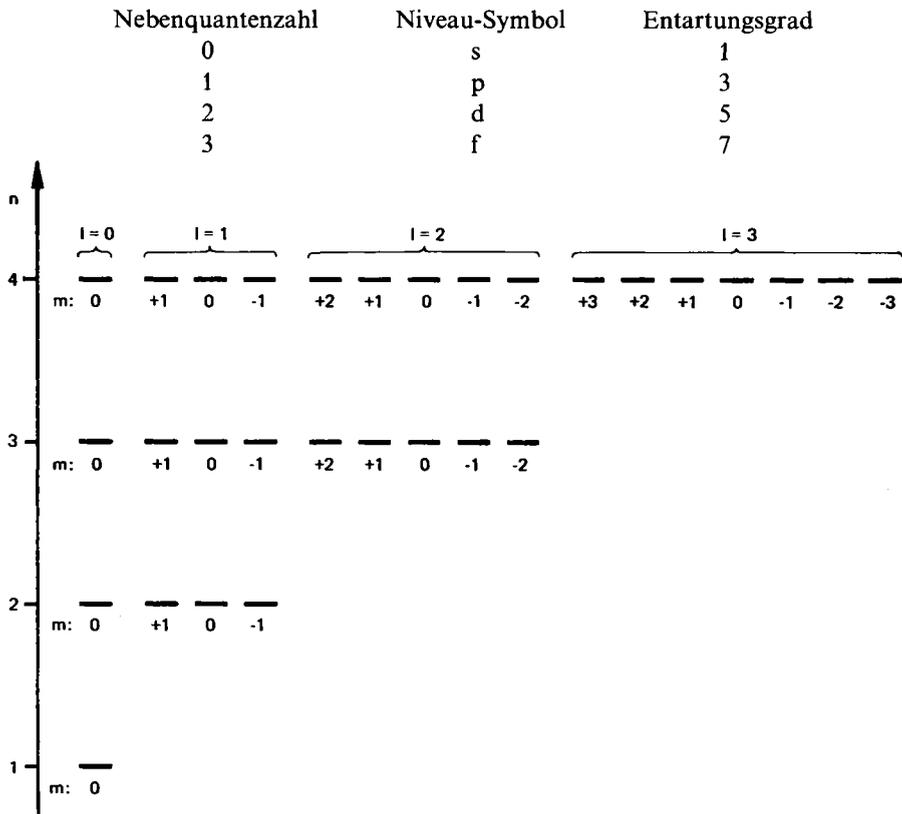


Abb. 4. Die Orbitale des Wasserstoffatoms für die Hauptquantenzahlen 1 bis 4. Jedes Orbital ist durch einen Querstrich symbolisiert.

Von den drei Koordinatenachsen gibt man im allgemeinen der z-Achse willkürlich eine bevorzugte Stellung, indem man sie mit der Molekülachse linearer Moleküle oder mit der Vektorrichtung eines äußeren Feldes zusammenlegt. Orbitale, die rotationssymmetrisch zur z-Achse sind, besitzen dann die Magnetquantenzahl Null. Unter diesen Voraussetzungen gilt folgende Einteilung und Bezeichnungsweise:

Magnetquantenzahl	Orbitale
0	s, p _z , d _{z²}
±1	p _x , p _y , d _{xz} , d _{yz}
±2	d _{xy} , d _{x²-y²}

Die Indices werden auf S.38 erläutert.

Die Darstellung in Abbildung 4 kann jetzt durch die Orbitalsymbole erweitert werden, wie es in Abbildung 5 geschehen ist.

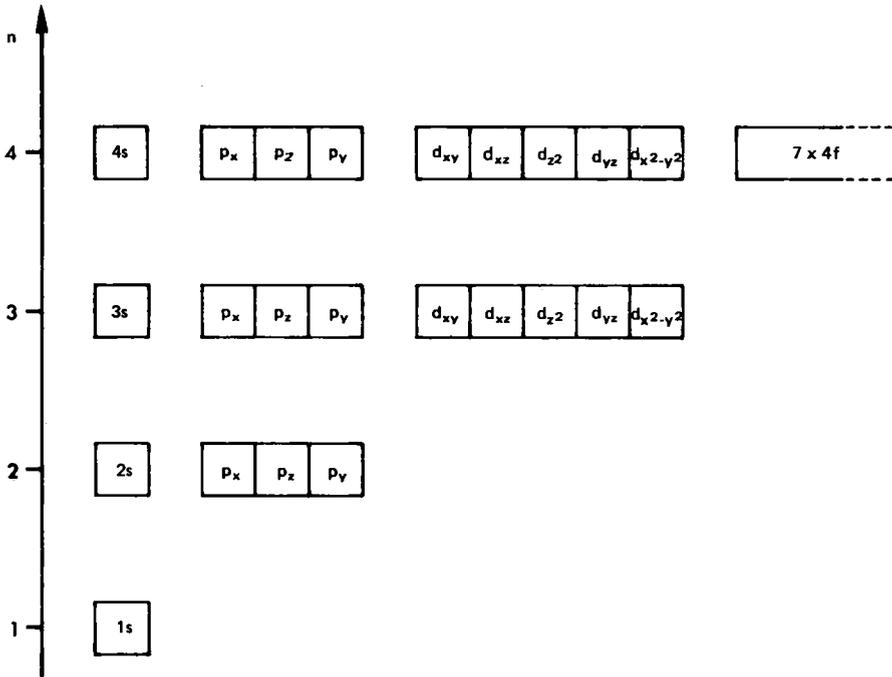


Abb. 5. Die Orbitale des H-Atoms in den Schalen der Hauptquantenzahlen 1 bis 4.

Die Energie eines Einelektronenatoms ist, wie schon mehrfach betont wurde, nur von der Hauptquantenzahl n abhängig. Die Eigenwerte der Energie, die diesen n Zuständen entsprechen, sind gegeben durch:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{2\pi^2 e^4 Z^2 m}{h^2} = \frac{1}{n^2} \cdot E_1 \quad (27)$$

Z : Kernladungszahl

Nur für diese Werte E_n ist die Schrödinger-Gleichung unter den auf S.27 genannten einschränkenden Bedingungen lösbar. Das wellenmechanische Modell des Wasserstoffatoms führt damit zu den gleichen Energiezuständen wie die Bohrsche Theorie (vgl. S. 20). Obwohl also der theoretische Ansatz des Bohrschen Atommodells der Heisenbergschen Unschärferelation widerspricht, erhält man doch gerade die Energiezustände, die nach dem wellenmechanischen Modell die größte Wahrscheinlichkeit besitzen. Daher ist das Energieniveaudiagramm in Abbildung 2 (S. 21) auch für das wellenmechanische Modell des H-Atoms gültig.

Die Entartung von Orbitalen gleicher Hauptquantenzahl setzt ein kugelsymmetrisches Feld für die Bewegung des Elektrons voraus. Die Entartung ist daher nur für Einelektronenatome gegeben und auch bei diesen nur im Falle einer nicht-relativistischen Behandlung der Elek-

tronenbewegung. Die Entartung wird aber auch bei Eielektronenatomen aufgehoben, wenn ein äußeres elektrisches oder magnetisches Feld angelegt wird. Felder dieser Art werden aber z. B. auch von benachbarten Atomen oder Ionen erzeugt (Liganden- und Kristallfelder). In diesen Fällen ist dann die Orbitalenergie von allen Quantenzahlen abhängig.

Graphische Darstellung der Wellenfunktionen ψ (Orbitale) und der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $\psi^2 dV$:

Auf Seite 26 wurde gezeigt, daß die Wellenfunktionen ψ nur von den Ortskoordinaten x, y, z abhängig sind. Um die räumliche Elektronenverteilung bzw. die Orbitalgeometrie bildlich darzustellen, wird man den Ursprung des Koordinatensystems zweckmäßig in den Atommittelpunkt legen. Da nun aber das elektrische Feld des Atomkerns zentralsymmetrisch ist, werden die Wellenfunktionen im allgemeinen als Funktionen der Polarkoordinaten r, φ, ϑ angegeben. Die Polarkoordinaten eines beliebigen Punktes P erhält man aus den cartesischen Koordinaten durch eine einfache Transformation entsprechend den folgenden Gleichungen, die sich aus Abbildung 6 ergeben:

$$x = r \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \varphi \quad y = r \cdot \sin \vartheta \cdot \sin \varphi \quad z = r \cdot \cos \vartheta$$

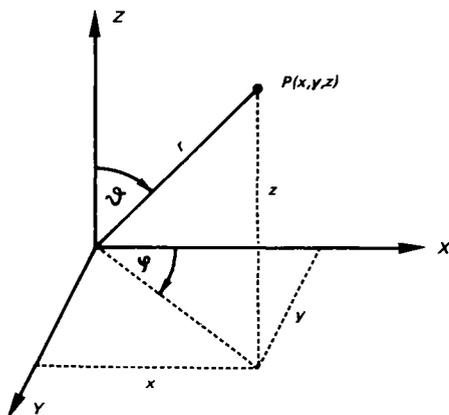


Abb 6. Zusammenhang zwischen den cartesischen Koordinaten x, y, z und den Polarkoordinaten r, φ, ϑ eines Punktes P.

Einige Eigenfunktionen des H-Atoms in Polarkoordinaten sind für die Hauptquantenzahlen 1 bis 3 in Tabelle 5 zusammengestellt. Sie enthalten die atomare Einheit der Länge a_0 (vgl. S.19/20). Bei Eielektronenatomen mit mehr als einer Kernladung ist auch noch die Kernladungszahl Z einzuführen.

Die Wellenfunktionen ψ bestehen im allgemeinen aus mehreren Teilen, nämlich aus einem konstanten Faktor (Normierungsfaktor), einem radiusabhängigen Teil und je einem von φ und ϑ abhängigen Teil. Der Normierungsfaktor trägt der Bedingung Rechnung, daß die Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo im Raum anzutreffen, gleich 1 sein muß, d. h. es muß gelten:

$$\int \psi^2 dV = 1 \quad (28)$$

Wellenfunktionen, für die die Gleichung (28) erfüllt ist, heißen normiert.

Tab. 5 Einige Eigenfunktionen des H-Atoms

n	l	m	Orbital	Wellenfunktion (in Polarkoordinaten)
1	0	0	1s	$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$
2	0	0	2s	$\psi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$
2	1	+1	2p _x	$\psi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \varphi$
3	2	+1	3d _{zx}	$\psi = \frac{1}{81\sqrt{2\pi a_0^3}} \cdot \frac{r^2}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$

Entsprechend den einzelnen, voneinander unabhängigen Teilen der Wellenfunktion ist es zweckmäßig, $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ als ein Produkt aus drei Funktionen aufzufassen, deren jede nur von einer Koordinate abhängt:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi) \quad (29)$$

Die Bedeutung von $R(r)$ ist folgende: Vernachlässigt man die Winkelabhängigkeit von ψ , so gibt R die Änderung der Wellenfunktion mit dem Radius r an, und zwar ausgehend vom Atomkern in beliebiger Richtung. R heißt daher Radialfunktion. Die sogenannte Kugelflächenfunktion $\theta \cdot \Phi$ gibt nun gewissermaßen den Faktor an, mit dem man R in der durch ϑ und φ gegebenen Richtung multiplizieren muß, um den richtigen Wert von ψ zu erhalten. Dieser Maßstabsfaktor ist unabhängig von r . Die Bezeichnung Kugelflächenfunktion rührt daher, daß das Produkt $\theta \cdot \Phi$ die Änderung von ψ auf der Oberfläche einer Kugel vom konstanten Radius r angibt, was aus Gleichung (29) leicht zu erkennen ist. Oft wird aber $\theta \cdot \Phi$ auch einfach als Winkelfunktion bezeichnet.

Für die Diskussion der Wellenfunktion und ihrer Symmetrieeigenschaften ist es zweckmäßig, die Radialfunktion R und die Kugelflächenfunktion $\theta \cdot \Phi$ zunächst getrennt zu betrachten.

Die normierten Radialfunktionen der Wasserstoffeigenfunktionen für die Hauptquantenzahlen 1, 2 und 3 sind in Abbildung 7 dargestellt.

Aus Tabelle 5 kann man entnehmen, daß die Funktion $R(r)$ im allgemeinen ein Produkt aus zwei Teilen ist. Der eine Teil ist eine Exponentialfunktion, der andere Teil besteht aus Potenzen von r/a_0 . Daher kann $R(r)$ für kleine oder mittlere Werte von r positive oder negative Werte annehmen (siehe Abb. 7). Für sehr große Werte

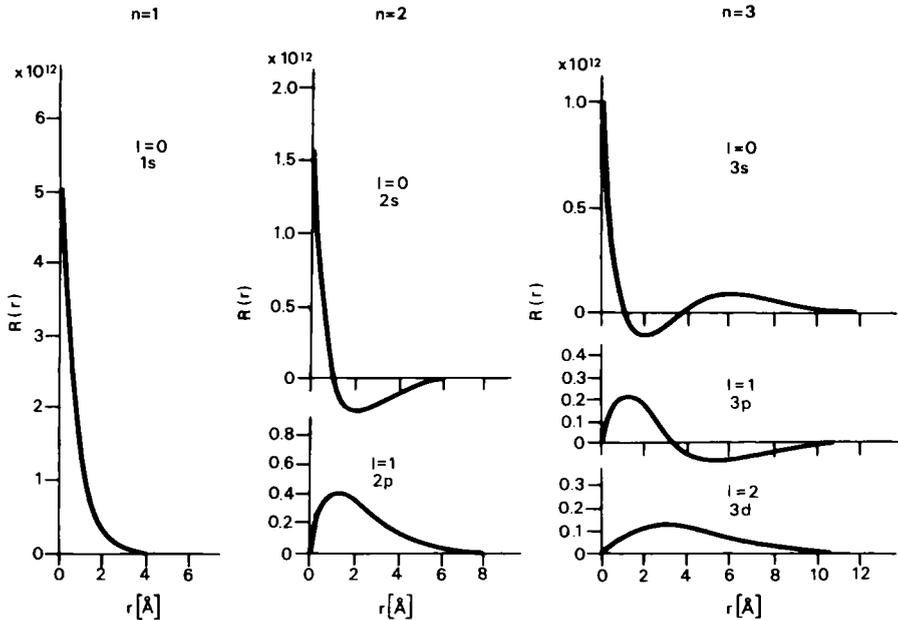


Abb. 7. Änderung der normierten Radialfunktion $R(r)$ des H-Atoms als Funktion des Abstandes vom Atommittelpunkt, dargestellt für verschiedene Haupt- und Nebenquantenzahlen.

von r nähert sich R aber stets exponentiell dem Wert Null. Den Nullstellen der Funktion $R(r)$ entsprechen im dreidimensionalen Raum die Knotenflächen der stehenden Materiewelle.

$R(r)$ hängt nur von den Quantenzahlen n und l ab, d. h. Orbitale, die sich nur in der Magnetquantenzahl m und damit nur in der Orientierung im Raum unterscheiden, besitzen die gleiche Radialfunktion.

Auf Seite 28 wurde darauf hingewiesen, daß ψ selbst keine anschauliche Bedeutung hat, und das gilt damit auch für $R(r)$. Da aber $\psi^2 dV$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron im Volumenelement dV angibt, muß auch $R^2 dV$ eine entsprechende Bedeutung besitzen. R ist nun aber nur von der Koordinate r abhängig, d. h. $R^2 dV$ gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Volumen dV entlang dieser Koordinate an, wenn man die Winkelabhängigkeit vernachlässigt. Wie sich R^2 mit r ändert, kann man aus Abbildung 7 leicht entnehmen, wobei man beachten muß, daß bei der Quadrierung negativer R -Werte positive R^2 -Werte erhalten werden.

Zur Darstellung der Kugelflächenfunktion $\theta \cdot \Phi$ eignen sich sogenannte *Polardiagramme*. Das sind räumliche Modelle (Oberflächen), wie sie in Abbildung 8 dargestellt sind. Die Konstruktion der Polardiagramme erfolgt in der Weise, daß man

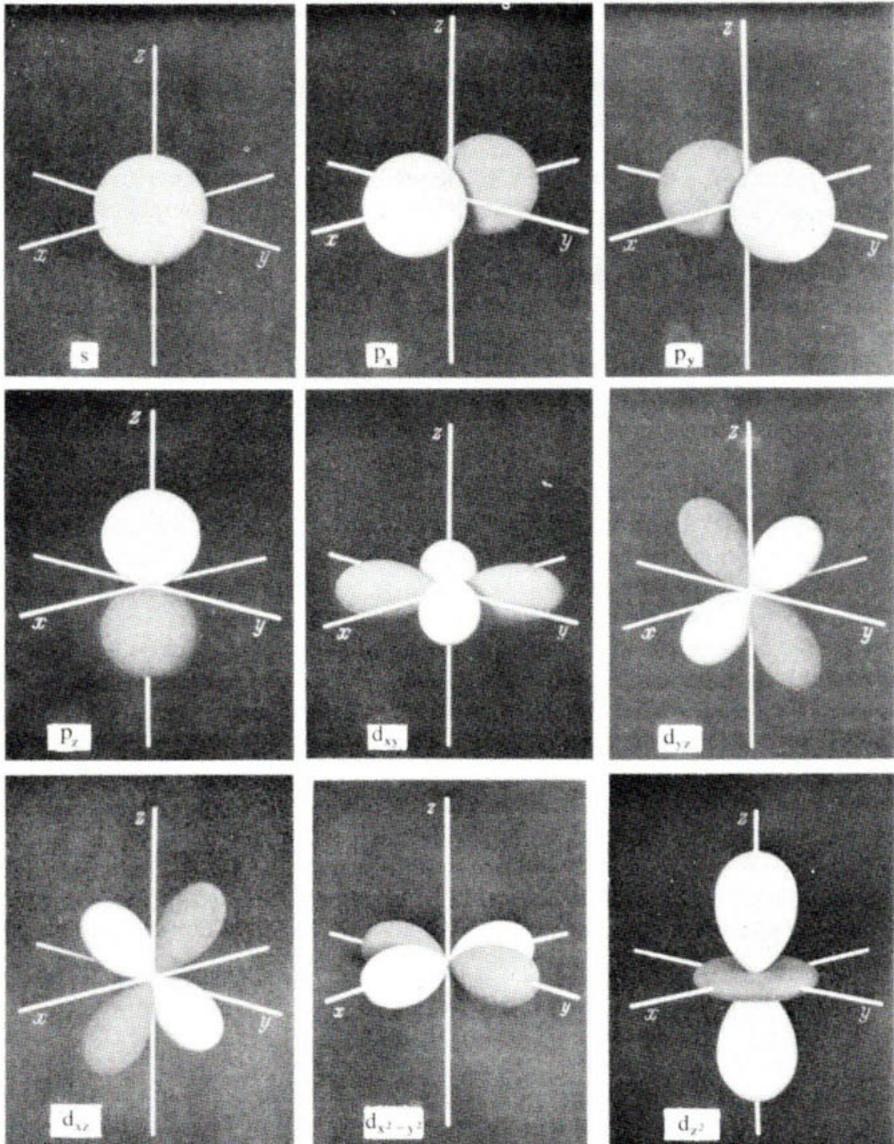


Abb. 8. Polardiagramme der Kugelflächenfunktionen $\theta \cdot \phi$ für s-, p- und d-Orbitale. Die Oberflächen, auf denen $\theta \cdot \phi > 0$ ist sind hell, die mit $\theta \cdot \phi < 0$ sind dunkel getönt. Der Maßstab ist so gewählt, daß sich die maximalen Projektionen von s:p: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$: d_{z^2} wie 1:1,732:1,936:2,236 verhalten.

(Nach L. E. Sutton, Chemische Bindung und Molekülstruktur, Springer, Berlin 1961)

den Betrag von $\theta \cdot \Phi$ für jede Richtung ϑ, φ in Form eines Vektors ausgehend vom Koordinatenursprung aufträgt. Der Vektor hat die Richtung ϑ, φ , seine Länge entspricht dem Wert der Kugelflächenfunktion. Der Endpunkt des Vektors bildet dann einen Punkt der Oberfläche des Modells.

Die Polardiagramme der einzelnen Kugelflächenfunktionen unterscheiden sich in ihrer Form und in ihrer Orientierung. Die jeweils zu bestimmten s-, p- oder d-Zuständen gehörenden Kugelflächenfunktionen sind für alle Hauptquantenzahlen identisch (z. B. für alle s-, p_x -, d_{z^2} -Orbitale usw.).

Die Kugelflächenfunktion kann in verschiedenen Richtungen positives oder negatives Vorzeichen besitzen. Dementsprechend sind die Oberflächen in Abbildung 8 hell ($\theta \cdot \Phi > 0$) bzw. dunkel ($\theta \cdot \Phi < 0$) getönt. Besitzen die Funktionen unter Berücksichtigung des Vorzeichens ein Inversionszentrum, so heißen sie gerade, andernfalls ungerade. Diese Einteilung gilt dann auch für die entsprechenden vollständigen Wellenfunktionen. s- und d-Funktionen sind somit gerade, p-Funktionen sind ungerade.

Die zum 1s-Zustand gehörende Eigenfunktion des H-Atoms ist unabhängig von ϑ und φ (vgl. Tab. 5). Daher ist $\theta \cdot \Phi$ für alle Winkel konstant, und das Polardiagramm stellt eine Kugeloberfläche dar. Dieser Sachverhalt gilt für alle s-Orbitale. Diese sind daher auch bei Berücksichtigung von $R(r)$ kugelsymmetrisch. Die Knotenflächen der s-Orbitale können selbst auch nur Kugeloberflächen sein. Die Zahl dieser Knotenflächen ist $n-1$ (n : Hauptquantenzahl). Die bildliche Darstellung eines 1s-Orbitals ist daher eine kugelförmige Wolke, in der die Werte von ψ vom Kern nach außen exponentiell entsprechend Abbildung 7 abnehmen.

Das H-Atom selbst stellt sich im Grundzustand ebenfalls als ein kugelsymmetrisches System dar, in dem die Wahrscheinlichkeitsdichte ψ^2 vom Atomkern nach außen exponentiell abfällt. Ein Schnitt durch das H-Atom ergibt daher das in Abbildung 9a dargestellte Bild der Elektronendichteverteilung.

Das 2s-Orbital besitzt eine Knotenfläche in Form einer Kugeloberfläche, an der die Wellenfunktion ihr Vorzeichen ändert. Daher ergibt sich für die Elektronendichte ψ^2 eines Elektrons im 2s-Zustand eine Verteilung, wie sie in Abbildung 9b dargestellt ist.

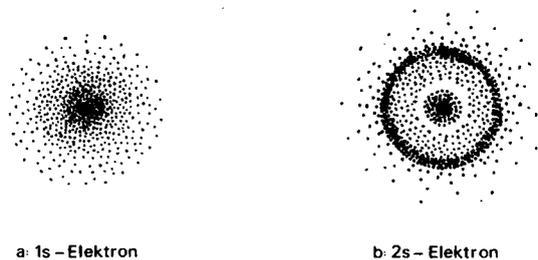
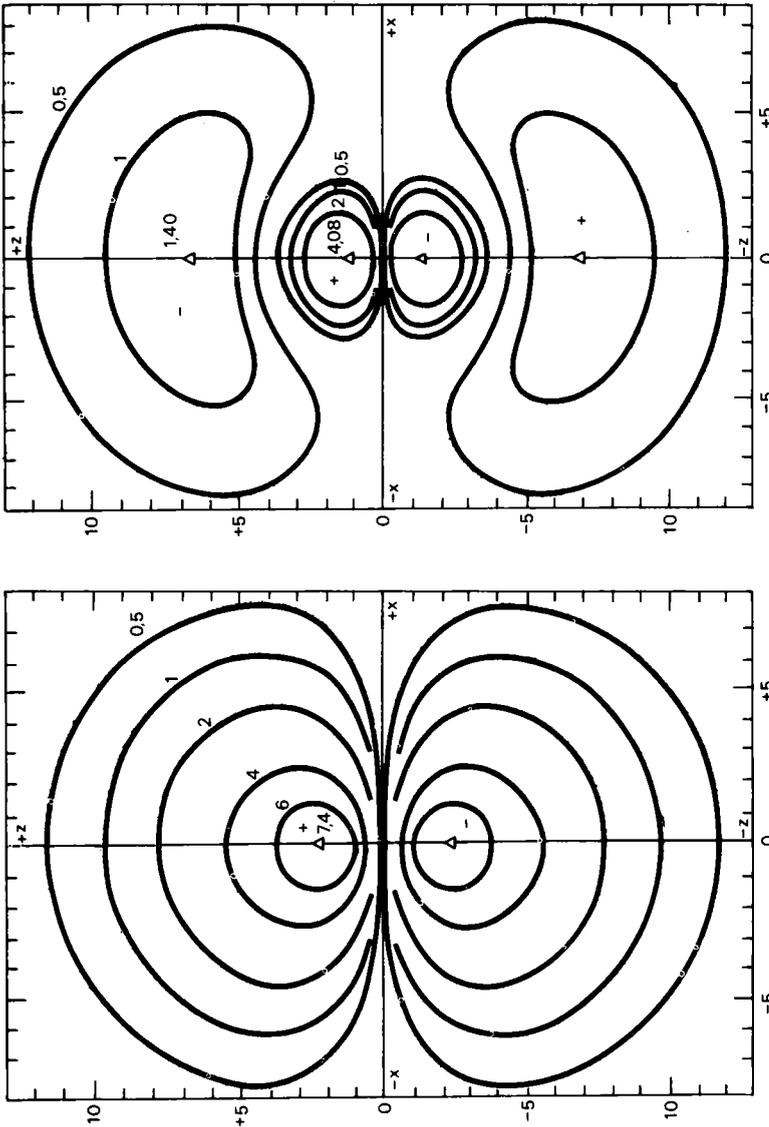


Abb. 9. Elektronendichteverteilung eines Elektrons im 1s- bzw. 2s-Orbital des H-Atoms (Schnitt durch den Atomkern).

Abb. 10. Konturdiagramme der Orbitale $2p_z$ und $3p_z$ des H-Atoms. Die Zahlen an den Linien geben den mit 100 multiplizierten Wert der normierten Wellenfunktion an. Die Stellen maximaler positiver und negativer Werte sind durch Dreiecke gekennzeichnet. Auf den Koordinatenachsen ist der Abstand vom Atomkern, multipliziert mit $2/n$ (n : Hauptquantenzahl), in Einheiten von $a = 0,53 \text{ \AA}$ aufgetragen.



Innerhalb der Knotenfläche beträgt die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit nur 5,4%, außerhalb entsprechend 94,6%. Im Falle des $3s$ -Orbitals, das zwei sphärische Knotenflächen besitzt, betragen die Wahrscheinlichkeiten: innen 1,5%, zwischen den Knotenflächen 9,5% und außerhalb 89,0%.

Die Kugelflächenfunktionen der p -Orbitale sind alle rotationssymmetrisch bezuglich einer ausgezeichneten Achse. In Richtung dieser Achse hat das Produkt $\theta \cdot \Phi$ einen maximalen positiven oder negativen Wert, in allen Richtungen senkrecht dazu ist $\theta \cdot \Phi$ Null. Daher ist z. B. die x - y -Ebene für das p_z -Orbital eine Knotenfläche. Der Index z bezeichnet also die Achse, in deren Richtung die Kugelflächenfunktion extreme Werte besitzt.

Die Polardiagramme der Kugelflächenfunktionen, wie sie in Abbildung 8 dargestellt sind, werden oft fälschlich als Orbitale bezeichnet. Genau genommen kommt nur der Darstellung der gesamten Wellenfunktion dieser Name zu.

Die Form und Struktur von p - und d -Orbitalen kann man am besten aus sogenannten *Konturdiagrammen* erkennen. Konturdiagramme entstehen, wenn man durch ein Orbital einen Schnitt legt, der durch den Atomkern geht, und in der Schnittebene alle Punkte gleicher ψ -Werte durch Linien verbindet. Im Falle der kugelsymmetrischen s -Orbitale kann der Schnitt zu den drei Achsen x , y und z beliebig orientiert sein. Die Konturlinien der s -Orbitale sind stets konzentrische Kreise; diejenigen Linien, die die Punkte mit $\psi = 0$ verbinden, sind die Abbildungen der sphärischen Knotenflächen. Im Falle der p -Orbitale wird man den Schnitt so legen, daß die Rotationsachse in der Schnittebene liegt. Im Fall des p_z -Orbitals ist das Konturdiagramm für die Hauptquantenzahlen 2 und 3 in Abbildung 10 dargestellt. Zur einfachen graphischen Darstellung eines Orbitals benutzt man einzelne *Begrenzungslinien*, die dem Konturdiagramm entnommen werden, und zwar so, daß die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der Begrenzung einen bestimmten Betrag besitzt, z. B. 90% oder 99%. Von diesem Wert hängt die Größe eines solchen »Orbitals« ganz wesentlich ab. Die Begrenzungslinien verbinden selbst auch Punkte, an denen die Wellenfunktion ψ den gleichen Wert hat.

In Abbildung 11 ist in dieser Weise ein $2p$ -Orbital des H-Atoms dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron innerhalb der Begrenzungslinien anzutreffen, beträgt in diesem Falle 99%. Selbstverständlich wird bei diesen Wahrscheinlichkeitsangaben das dreidimensionale Orbital zugrunde gelegt. Dieses entsteht im Falle der s - und p -Orbitale aus dem Konturdiagramm bzw. dem Begrenzungsliniendiagramm durch Rotation um einen Durchmesser (s -Orbital) bzw. um die

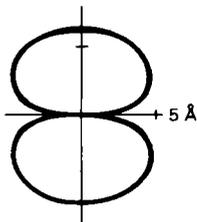


Abb. 11. Darstellung eines $2p$ -Orbitals des H-Atoms durch Begrenzungslinien. Durch Rotation um die senkrechte Achse entsteht das dreidimensionale Orbital, wobei ein Elektron in diesem Orbital mit 99%iger Wahrscheinlichkeit innerhalb des Rotationskörpers anzutreffen ist.

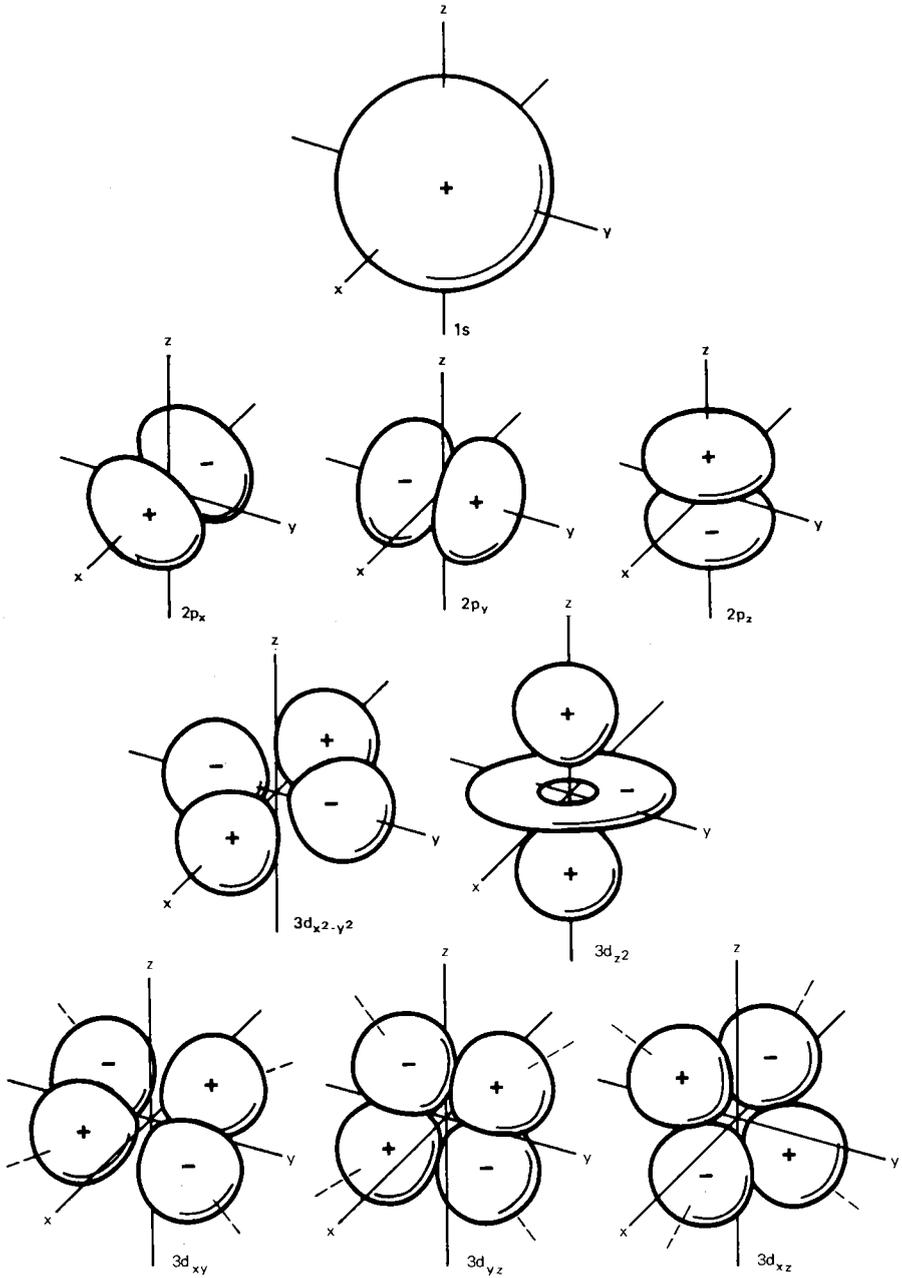


Abb. 12. Schematische Darstellung der verschiedenen H-Atomorbitale. Die Vorzeichen beziehen sich auf die Wellenfunktionen ψ . Die s- und d-Orbitale sind bezüglich einer Spiegelung am Koordinatenursprung symmetrisch, die p-Orbitale sind unsymmetrisch. Die für s-, p- und d-Orbitale verwendeten Maßstäbe sind verschieden.

bevorzugte Achse (p-Orbital). Solche dreidimensionalen Modelle sind in Abbildung 12 schematisch dargestellt.

Außer den s- und p-Orbitalen spielen auch die fünf beim H-Atom energetisch äquivalenten *d-Orbitale* für die chemische Bindung eine große Rolle. Von den d-Orbitalen ist nur das d_{z^2} -Orbital rotationssymmetrisch, die anderen vier besitzen je drei zweizählige Drehachsen und unterscheiden sich voneinander nur durch ihre Orientierung im Koordinatensystem. Diese Orientierung wird über die Indices beschrieben (vgl. Abb. 8). Die Konturdiagramme der beiden repräsentativen Orbitale $3d_{z^2}$ und $3d_{xz}$ sind in Abbildung 13 dargestellt.

Die Orbitale $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{xy}$ und $3d_{x^2-y^2}$ weisen je zwei Knotenflächen auf, die durch den Atommittelpunkt gehen und aufeinander senkrecht stehen. Im Falle des $3d_{z^2}$ -Orbitals liegen die Werte $\psi = 0$ auf zwei zur z-Achse rotationssymmetrischen Kegelmänteln, die sich mit ihren Spitzen im Atommittelpunkt berühren. Der Öffnungswinkel der Kegel beträgt 110° . Eine räumliche Darstellung der fünf 3d-Orbitale ist in Abbildung 12 gegeben.

Zu dieser Abbildung müssen bezüglich des Vorzeichens der Wellenfunktionen in den einzelnen Orbitalappen noch einige Bemerkungen gemacht werden. Die Funktion ψ hat ja selbst keine physikalische Realität, sondern nur das Atom selbst, beschrieben durch ψ^2 , existiert wirklich. Zu jedem Atomzustand ψ^2 gehören nun aber offensichtlich zwei Wellenfunktionen entsprechend den beiden Wurzeln

$\sqrt{\psi^2} = \pm\psi$. In der Tat ist die Schrödinger-Gleichung unempfindlich gegen eine

Vertauschung des Vorzeichens der Wellenfunktion. Die Funktionen $+\psi$ und $-\psi$ beschreiben aber selbstverständlich zwei identische Atomzustände. Daher kann man das Vorzeichen von ψ in einem Orbitalappen beliebig wählen, im allgemeinen positiv in Richtung der positiven Achsen x, y und z. In den übrigen Lappen ist das Vorzeichen dann dadurch bestimmt, daß es sich beim Durchschreiten jeder Knotenfläche ändern muß. Bei einem 1s-Orbital, das keine Knotenfläche besitzt, kann ψ also überall positiv oder negativ sein.

Das wellenmechanische Modell des H-Atoms gestattet keine sichere Aussage über den Aufenthaltsort des Elektrons zu einem bestimmten Zeitpunkt. Es beschreibt vielmehr das Elektron als »Wolke« um den Atomkern. Im kernnahen Raum ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron sehr groß, sie ist aber auch in großen Abständen vom Kern nicht vollkommen Null. Dieses Bild darf nun aber nicht zu der Annahme verleiten, daß das Elektron zu jeder Zeit den gesamten kernnahen Raum besetzt. Vielmehr behandelt die Wellenmechanik das Elektron durchaus auch als Punktladung und als Massepunkt, nur sind über die Ortskoordinaten keine anderen als Wahrscheinlichkeitsaussagen möglich. Entsprechend dieser Unbestimmtheit des Abstandes Kern-Elektron ist auch die Geschwindigkeit des Elektrons unbestimmt und nur durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung anzugeben. Für den Grundzustand des H-Atoms erhält man als wahrscheinlichste Geschwindigkeit $v = 1,2 \cdot 10^6$ m/s.

Die Unbestimmtheit der Geschwindigkeit hat die gleiche Eigenschaft auch für den

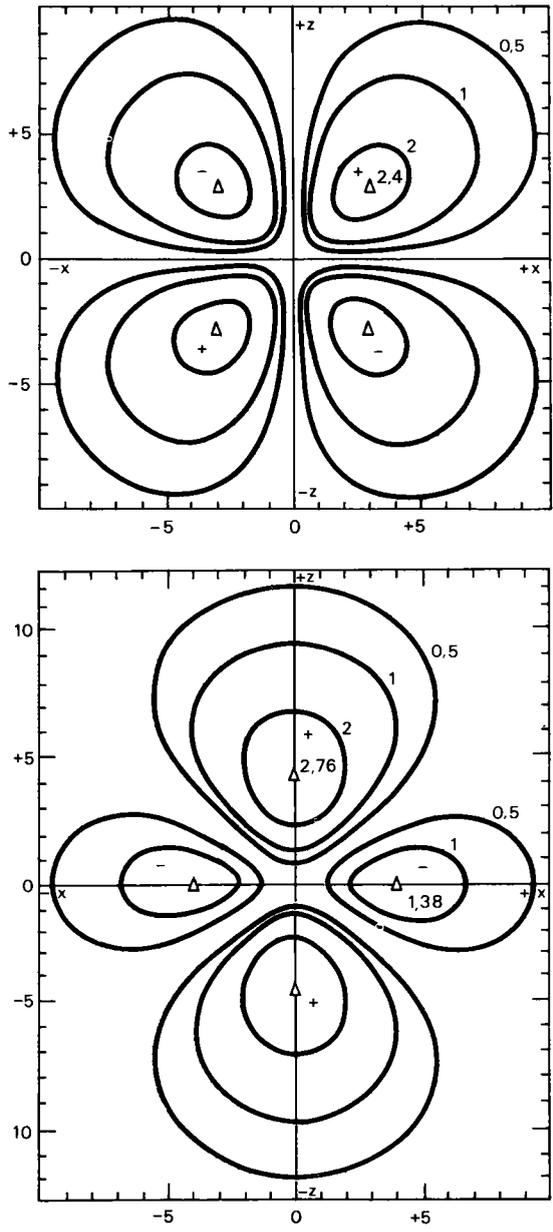


Abb. 13. Konturliniendiagramme der beiden Orbitale $3d_{xz}$ und $3d_{z^2}$ des Wasserstoffatoms. Die Bedeutung der Zahlen ist die gleiche wie in Abbildung 10. Von den fünf verschiedenen d -Orbitalen ist nur das d_{z^2} -Orbital rotationssymmetrisch, und zwar zur z -Achse.

Impuls $p = m \cdot v$ des Elektrons zur Folge. Demgegenüber ist jedoch der *Drehimpuls* $p = m\omega r^2$ gerade wegen der vollkommenen Ortsunsicherheit genau definiert (vgl. S. 25). Sein numerischer Wert beträgt:

$$p_l = \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (30)$$

l : Nebenquantenzahl

Aus (30) folgt, daß sich ein Elektron in einem s-Orbital ($l = 0$) so bewegt, daß es im zeitlichen Mittel keinen Drehimpuls besitzt. Darin unterscheidet sich das wellenmechanische Modell grundsätzlich vom Bohrschen Modell, bei dessen kreisförmiger Elektronenbewegung immer ein Bahndrehimpuls resultiert, wie er ja auch durch die Quantenbedingung (10) für alle Atomzustände gefordert wird. Im Falle des wellenmechanischen Modells ist p_l nur von l abhängig.

Wegen der negativen Ladung des Elektrons ist der mechanische Drehimpuls p_l mit dem Auftreten eines *magnetischen Momentes* μ_l verbunden:

$$\mu_l = \frac{e}{2mc} \cdot p_l = \frac{eh}{4\pi mc} \cdot \sqrt{l(l+1)} = \sqrt{l(l+1)} \cdot \mu_B \quad (31)$$

Der konstante Faktor $\mu_B = eh/4\pi mc$ (c : Lichtgeschwindigkeit) heißt Bohrsches Magneton und wird auch mit B. M. abgekürzt. Das magnetische Moment hängt also ebenfalls nur von l ab und beträgt für s-, p- und d-Elektronen 0 bzw. $\sqrt{2}$ B. M. bzw. $\sqrt{6}$ B. M. Für dieses Moment sind die Begriffe Bahnmoment und Orbitalmoment gebräuchlich, wobei dem letzteren der Vorzug zu geben ist, da der Begriff Elektronenbahn im Rahmen des wellenmechanischen Atommodells keine Bedeutung hat. Elektronen in Orbitalen gleicher Nebenquantenzahl besitzen nun zwar zahlenmäßig den gleichen Bahndrehimpuls p_l und das gleiche magnetische Moment μ_l , da p_l und μ_l aber Vektoren sind, ist deren Richtung von der räumlichen Orientierung des Orbitals und damit von der Magnetquantenzahl abhängig. Dieser Sachverhalt soll wegen seiner Bedeutung für die Struktur von Mehrelektronenatomen etwas näher erläutert werden.

Ein Einelektronenatom befinde sich in einem angeregten Zustand der Art, daß das Elektron ein d-Orbital besetzt ($l = 2$). Je nachdem welches der fünf d-Orbitale besetzt ist, kann der Vektor des Bahndrehimpulses eine von 5 Richtungen besitzen. Die Orientierung dieses Vektors im Raum ist vollkommen beliebig und daher auch nicht anzugeben, solange kein äußeres Feld vorhanden ist. In einem Gravitationsfeld oder einem magnetischen Feld wirkt jedoch eine Kraft auf das Elektron, die seinen Bahndrehimpuls bzw. sein magnetisches Moment in die Richtung des äußeren Feldes auszurichten versucht. Die Folge ist eine Präzessionsbewegung, die als periodische Bewegung der Energiequantelung unterworfen ist. Der Vektor des Bahndrehimpulses präzediert um den Feldvektor des angelegten Feldes. Für den Winkel zwischen Feldvektor und Drehimpulsvektor gibt es wegen der Energiequantelung für jedes Orbital nur einen ganz bestimmten Wert. Man spricht daher

auch von einer *Richtungsquantelung* des Bahndrehimpulses und des damit verbundenen magnetischen Momentes.

Abbildung 14 zeigt die Richtungsquantelung für den Fall $l = 2$ in einem magnetischen Feld, dessen Feldvektor mit der z-Achse des Koordinatensystems zusammenfällt. Angegeben sind die Drehimpulsvektoren eines Elektrons in jedem der fünf d-Orbitale ($m: +2 \dots -2$) und die Präzession dieser Vektoren um die Feldachse. Während die Vektorlänge für alle d-Orbitale gleich ist, ist die Drehimpulskomponente in Feldrichtung, d. h. die Projektion des Drehimpulsvektors auf die z-Achse, von der Magnetquantenzahl m abhängig. Diese Projektion beträgt jeweils $m \cdot h/2\pi$, das heißt die Magnetquantenzahl gibt den Drehimpulsvektor eines Elektrons in Richtung der z-Achse (Feldachse) in Einheiten von $h/2\pi$ an. Das gleiche gilt für das magnetische Orbitalmoment, dessen Komponente in z-Richtung $m \cdot \mu_B$ beträgt.

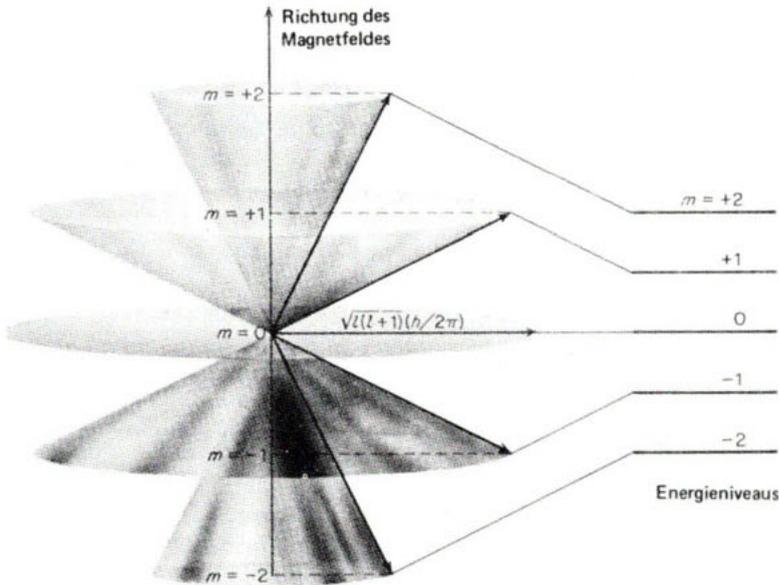


Abb. 14. Richtungsquantelung des Bahndrehimpulses in einem Magnetfeld für den Fall $l = 2$ (l : Nebenquantenzahl, m : Magnetquantenzahl). (Nach Moore, Physical Chemistry, 5th ed., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, 1972).

Die Zahl der Einstellmöglichkeiten ist allgemein $2l + 1$, d. h. sie entspricht gerade dem Entartungsgrad der Niveaus. Da die Entartung aber durch das Feld aufgehoben wird, resultieren folglich $2l + 1$ getrennte Energieniveaus.

Die bisherige Behandlung des wellenmechanischen Modells des H-Atoms auf der Grundlage der Schrödinger-Gleichung ergab zwanglos die Notwendigkeit der drei

Quantenzahlen n , l und m zur Unterscheidung der einzelnen Orbitale nach Energie (n), Drehimpuls (l) und Orientierung (m). Die relativistische Erweiterung der Wellenmechanik durch Dirac (1928) brachte zwei weitere wichtige Ergebnisse, nämlich einen Eigendrehimpuls des Elektrons und eine allerdings äußerst geringe Abhängigkeit der Orbitalenergie von der Nebenquantenzahl. Diese geringe Energiedifferenz zwischen Orbitalen mit gleicher Hauptquantenzahl aber verschiedener Nebenquantenzahl führt zu der bereits erwähnten Feinstruktur der Balmer-Linien des Wasserstoff-Atomspektrums (S. 24). Sie ist für chemische Belange aber ohne Bedeutung und wird daher im folgenden vernachlässigt.

Der *Eigendrehimpuls* p_s des Elektrons ist ebenso wie der Bahndrehimpuls gequantelt. Daher muß zu seiner quantitativen Beschreibung eine weitere Quantenzahl eingeführt werden. Diese Quantenzahl wird *Spinquantenzahl* genannt und mit s abgekürzt. p_s hat dann den Betrag:

$$p_s = \sqrt{s(s+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (32)$$

Die Spinquantenzahl kann nur die Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ annehmen. Eine anschauliche Deutung der Quantenzahl s ergibt sich, wenn man dem Elektron eine Rotationsbewegung um eine durch seinen Mittelpunkt gehende Achse zuschreibt. Da diese Eigendrehbewegung (Spin) nur in zwei Richtungen erfolgen kann, ist die Spinquantenzahl auf zwei Werte beschränkt. Dieser Elektronenspin bzw. der damit verbundene Drehimpuls wurde bereits 1925 von Uhlenbeck und Goudsmit aus der sorgfältigen Analyse der Emissionsspektren der Alkalimetalle Li, Na und K abgeleitet.

Der Eigendrehimpuls ist ebenso wie der Bahndrehimpuls mit einem magnetischen Moment verknüpft. Dieses *Spinmoment* ist gegeben durch:

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)} \cdot \mu_B$$

Die Richtung der beiden Vektoren p_s und μ_s stimmt überein.

Durch die Einführung der beiden Spinzustände $s = \pm\frac{1}{2}$ wird die Zahl der Elektronenzustände des H-Atoms, wie sie in Abbildung 4 dargestellt sind, verdoppelt. Zu jeder Hauptquantenzahl gehören jetzt $2n^2$ unterscheidbare Zustände, die durch jeweils vier Quantenzahlen charakterisiert werden können. Die beiden Spinzustände $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ symbolisiert man durch Pfeile (\uparrow und \downarrow), die in die kästchenförmigen »Orbitale« in Abbildung 5 eingesetzt werden, wenn eine entsprechende Besetzung mit Elektronen vorliegt.

Elektronenzustände, die sich nur in der Spinquantenzahl s unterscheiden, sind normalerweise entartet. Daher ist der Entartungsgrad von s-, p- und d-Niveaus bei Einbeziehung des Spins 2 bzw. 6 bzw. 10. Befindet sich das Atom aber in einem elektrischen oder magnetischen Feld, so ist seine Energie jetzt außer von n , l und m auch noch von s abhängig. In diesem Fall gibt s in Analogie zur Richtungsquantelung des Bahndrehimpulses die Komponente des Eigendrehimpulses in Feldrichtung an, und zwar in Einheiten von $h/2\pi$.

Bei der Methode der *Elektronenspinresonanz* (ESR) bringt man eine Substanz mit einem (oder mehreren) ungepaarten Elektron(en) in ein starkes und homogenes Magnetfeld. Den beiden Einstellungen $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ des Elektronenspins entsprechen dann verschiedene Energieniveaus, zwischen denen Übergänge möglich sind. Durch Einstrahlung der Energiedifferenz ΔE in Form von Mikrowellen ($\Delta E = h \cdot \nu$) kann man das Elektron zur Spinumkehr, d. h. zum Übergang in den energiereicheren Zustand veranlassen. Die Absorption der Strahlung wird gemessen und dient zum Nachweis ungepaarter Elektronen. Aus der Feinstruktur des Absorptionssignals kann man in manchen Fällen auf die Lokalisierung des Elektrons an bestimmten Atomen schließen (Aufspaltungen infolge Spin-Kernspin-Kopplungen).

Einelektronenatome mit $Z > 1$:

In Einelektronenatomen mit einer höheren Kernladungszahl als 1 besitzt das Elektron entsprechend Gleichung (27) eine geringere potentielle Energie als im H-Atom. Die Wellenfunktionen enthalten daher jetzt auch die Kernladungszahl, und zwar ersetzt man $1/a_0$ in den Wasserstoffatomfunktionen durch Z/a_0 . Dies sei an drei Beispielen erläutert:

$$\psi(1s) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi \cdot a_0^3}} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$$\psi(2p_z) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{Z^3}{2\pi a_0^3}} \cdot \frac{Zr}{a_0} \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cdot \cos \vartheta$$

$$\psi(3d_{xz}) = \frac{1}{81} \sqrt{\frac{Z^3}{2\pi a_0^3}} \cdot \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$$

Wenn man diese Funktionen wie üblich in die Anteile $R(r)$ und $\theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$ zerlegt, sieht man, daß die Kugelflächenfunktionen von Z unabhängig sind. Lediglich die Radialfunktionen werden stark von Z beeinflußt, und zwar in dem Sinne, daß die Orbitale mit steigender Kernladungszahl kontrahieren. Das bedeutet eine Erniedrigung der Orbitalenergie. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im kernnahen Raum nimmt mit steigendem Wert von Z immer mehr zu.

Die graphische Darstellung der Orbitale durch Konturdiagramme und Begrenzungslinien wird dadurch nur insoweit beeinflußt, als sich bei Erhöhung der Kernladungszahl der Maßstab ändert. Die Geometrie und Symmetrie bleiben erhalten.

4.1.2. Mehrelektronenatome

Realistische Modellvorstellungen über Mehrelektronenatome können nur auf der Grundlage des wellenmechanischen Atommodells entwickelt werden. Sowohl das Bohr-Sommerfeld-Modell als auch andere Modelle von Einelektronenatomen, die beim H-Atom noch zu brauchbaren Ergebnissen führen, versagen bei der Behandlung von Mehrelektronenatomen vollkommen, da sie die experimentellen Befunde

(Spektren usw.) nicht mehr zu deuten gestatten und insbesondere quantitative Meßgrößen nicht mehr zutreffend berechnet werden können.

Mehrelektronenatome enthalten im neutralen Zustand soviel Elektronen, wie die Kernladungszahl angibt. Die folgenden Überlegungen gelten aber auch für die große Zahl monoatomarer Ionen, die durch Ionisierung oder Elektronenanlagerung aus den neutralen Atomen entstehen.

Wie die Ableitung des wellenmechanischen Atommodells ergibt, ist die Zahl $2n^2$ der atomaren Elektronenzustände unabhängig von der Kernladungszahl. Man kann daher formal annehmen, daß die beim H-Atom nachgewiesenen Orbitale auch bei Mehrelektronenatomen vorhanden sind und nach steigender Orbitalenergie soweit besetzt werden, bis alle Elektronen untergebracht sind. Für diese Besetzung gilt das *Pauli-Prinzip* (1925), das besagt, daß in einem Atom keine zwei Elektronen mit den gleichen vier Quantenzahlen existieren können. Das bedeutet, daß jeder durch bestimmte Werte von n , l , m und s definierte Zustand nur mit einem Elektron besetzt werden kann.

In einem Mehrelektronenatom ist die potentielle Energie eines einzelnen Elektrons bestimmt durch die Anziehung von Kern und Elektron und die elektrostatische Abstoßung durch die übrigen Elektronen, d. h. die Energie jedes Elektrons hängt jetzt außer von seinen eigenen auch noch von den Koordinaten aller übrigen Elektronen ab. Da sich die Elektronen aber ständig in nicht-determinierter Weise bewegen, kann die potentielle Energie überhaupt nicht genau berechnet werden, und damit ist auch die Schrödinger-Gleichung nicht mehr exakt lösbar. Zur Lösung dieses Problems gibt es jedoch Näherungsmethoden, die eine mehr oder weniger gute Beschreibung der Elektronenzustände in Mehrelektronenatomen ermöglichen. Eines dieser Verfahren wurde von Slater angegeben und soll kurz skizziert werden.

Man geht davon aus, daß sich die Elektronen in einem elektrischen Feld bewegen, das durch Überlagerung des Kernfeldes und der Elektronenfelder entsteht. Betrachtet man ein einzelnes Elektron, so ist es im allgemeinen nicht der vollen Kernladung Z ausgesetzt, sondern nur einer *effektiven Kernladung* Z^* , die infolge der Abschirmung eines Teils der positiven Ladung durch die anderen Elektronen geringer ist als Z . Die Differenz $S = Z - Z^*$ nennt man Abschirmungskonstante. Man nimmt nun an, daß die Abschirmung der Kernladung im zeitlichen Mittel so beschaffen ist, daß ein zentralsymmetrisches Feld entsteht, in dem sich das herausgegriffene Elektron bewegt. Daher kann man den Zustand dieses Elektrons jetzt durch ähnliche Funktionen beschreiben, wie sie auf S.45 für Einelektronenatome angegeben wurden. In den Radialanteil geht dabei die effektive Kernladung Z^* ein.

Für die Bestimmung der Abschirmungskonstanten S hat Slater (1930) bestimmte Regeln angegeben. Darin wird berücksichtigt, daß die abschirmende Wirkung kernnaher Elektronen größer sein muß als die von weniger kernnahen. Außerdem ist Z^* davon abhängig, welches Elektron des Atoms als einzelnes herausgehoben betrachtet wird. Für ein Valenzelektron wird Z^* immer am geringsten, für ein 1s-Elektron immer am größten sein. Wegen der großen Bedeutung der effektiven Kernladungs-

zahl für die anorganische Chemie seien die Slater-Regeln hier aufgeführt:
 Man teilt die Elektronen zunächst wie folgt in Gruppen ein:

1s/2s, 2p/3s, 3p/3d/4s, 4p/4d/4f/5s, 5p/usw.

Die Abschirmungskonstante S für ein bestimmtes Elektron ergibt sich dann als Summe einzelner Beiträge:

- Elektronen einer höheren Gruppe leisten keinen Beitrag.
- Jedes Elektron der gleichen Gruppe leistet den Beitrag 0,35; befindet sich das herausgegriffene Elektron in einem 1s-Orbital, leistet ein weiteres Elektron der gleichen Gruppe nur den Beitrag 0,30.
- Die Elektronen der nächst niedrigeren Gruppe tragen je 0,85 bei, wenn das Elektron, für das S bestimmt werden soll, ein s- oder p-Elektron ist. Der Beitrag von Elektronen in noch tieferen Gruppen ist 1,00. Wird S jedoch für ein d- oder f-Elektron bestimmt, so trägt jedes Elektron einer tieferen Gruppe 1,00 bei.

Diese Regeln sind auch dann anwendbar, wenn Orbitale einer tieferen Gruppe nur teilweise besetzt sind, wie es bei angeregten Zuständen der Fall ist. An zwei Beispielen sollen die Slater-Regeln erläutert werden. Berechnet werden die Z^* -Werte für ein 3p-Elektron des Phosphoratoms im Grundzustand und für das 3d-Elektron des P-Atoms im angeregten (promovierten) Zustand:

$$P(1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^3): S(\text{für ein } 3p\text{-Elektron}) = 2 \cdot 1,0 + 8 \cdot 0,85 + 4 \cdot 0,35 = 10,2$$

$$Z^* = 15 - 10,2 = 4,8$$

$$P(1s^2 2s^2 p^6 3sp^3 d): S(\text{für das } 3d\text{-Elektron}) = 14 \cdot 1,0 = 14,0$$

$$Z^* = 15 - 14 = 1,0$$

Der einfache Ansatz, der der Näherungsmethode von Slater zugrunde liegt, liefert naturgemäß nur ein sehr grobes Bild der Elektronenkonfiguration von Mehr-elektronenatomen¹. Wesentlich genauer, aber auch wesentlich aufwendiger sind Berechnungen nach der *Methode des selbstkonsistenten Feldes*, die von Hartree (1928) entwickelt wurde. Auch hierbei wird ein einzelnes Elektron herausgegriffen, das sich in dem als zentralsymmetrisch angenommenen mittleren Feld des Atomkerns und der übrigen Elektronen bewegt. Bei einem Atom mit n Elektronen wird das mittlere Feld der n-1 Elektronen aus deren Wellenfunktionen berechnet, wobei zunächst einfach plausible Funktionen angenommen werden müssen. Man berechnet nun die Wellenfunktion für das herausgegriffene Elektron. Mittels dieser Funktion und der angenommenen Funktionen von n-2 der übrigen Elektronen wird nun für ein zweites Elektron eine Wellenfunktion berechnet, usw. Hat man diese Rechnung für alle n Elektronen durchgeführt, beginnt man mit einer zweiten Verbesserung der berechneten Wellenfunktionen nach dem gleichen Schema. Man fährt mit dieser Iterationsrechnung solange fort, bis der Satz der Wellenfunktionen bzw. Atomorbitale »selbstkonsistent« ist, d. h. bis eine nachfolgende Iteration keine

¹Verbesserte Regeln zur Berechnung von Z^* wurden von E. Clementi und D. L. Raimondi angegeben (J. chem. Physics **38**, 2686 (1963)).

nennenswerte Veränderung der Orbitale mehr verursacht. Eine weitere Verbesserung dieser SCF-Methode (nach self consistent field) konnte Fock durch Berücksichtigung der sogenannten Austauschwechselwirkung von Elektronen gleichen Spins erreichen. Darauf wird auf S.236 kurz eingegangen werden.

Hartree-Fock-Rechnungen liefern die beste zur Zeit mögliche Beschreibung der Elektronenverteilung in Mehrelektronenatomen. Eine experimentelle Überprüfung der Ergebnisse der SCF-Methode ist direkt möglich durch Vergleich der berechneten und der durch Elektronenbeugung an Atomen ermittelten radialen Elektronendichteverteilung. Dabei wurde z. B. im Falle des Argonatoms ($Z = 18$) eine gute Übereinstimmung festgestellt.

Die nach Hartree und Fock berechneten Orbitale unterscheiden sich von den H-Atomorbitalen nur in der Radialfunktion $R(r)$. Die Geometrie der Mehrelektronenatomorbitale ist daher »wasserstoffähnlich« und die Einteilung der Schalen in s-, p-, d- und f-Niveaus kann beibehalten werden.

Andererseits wird die Entartung der Orbitale gleicher Hauptquantenzahl durch die gegenseitige Abstoßung der Elektronen teilweise aufgehoben. Die Orbitalenergie hängt jetzt von den beiden Quantenzahlen n und l ab; mit steigendem Wert

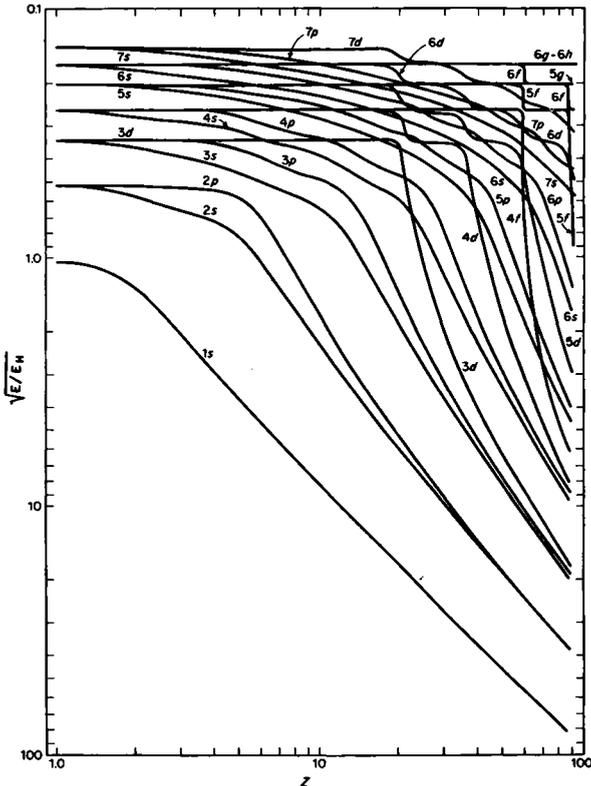


Abb. 15. Berechnete Orbitalenergien von Mehrelektronenatomen als Funktion der Kernladungszahl Z . Die Energie ist in Einheiten von $E_H = 13,6$ eV angegeben. E_H ist die Energie des Wasserstoffatoms im Grundzustand. (Nach Moore, Physical Chemistry, 4th ed., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, 1972).

von n oder l wird die Orbitalenergie größer. Diese Verhältnisse sind aus Abbildung 15 zu erkennen, in der die Orbitalenergie E in Einheiten von E_H gegen die Elektronenzahl bzw. die Kernladungszahl in doppelt logarithmischer Weise aufgetragen ist. Je größer der Wert von $\sqrt{E/E_H}$ ist, um so stabiler ist das betreffende Niveau. Die Orbitale eines Niveaus sind jedoch weiterhin entartet.

Bei einem Mehrelektronenatom ist die Orbitalenergie nicht mehr genau gleich der negativen Ionisierungsenergie. Wenn nämlich ein Elektron z. B. aus einem $2p$ -Orbital eines Fluoratoms entfernt wird, vermindert sich die Elektronenabstoßung im zurückbleibenden Ion F^+ , und damit werden dessen Orbitale alle etwas stabiler. Die Stabilisierungsenergie wird bei der Ionisierung gewonnen. Da man aber bisher keine andere Methode zur genaueren Bestimmung von Orbitalenergien kennt, benutzt man bei Mehrelektronenatomen die negative Ionisierungsenergie als »Pseudo-Orbitalenergie«. Die Pseudo-Orbitalenergie freier Atome und Ionen kann man also den Atomspektren entnehmen, im Falle gebundener Atome erhält man sie aus dem Photoelektronenspektrum der betreffenden Verbindung.

Bei der Photoelektronenspektroskopie (auch als ESCA, IEE und XPS bezeichnet) ionisiert man eine Verbindung durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen bestimmter Wellenlänge und damit bestimmter Energie E . Man mißt nun die kinetische Energie E_{kin} der emittierten Elektronen. Aus der Differenz $E - E_{kin}$ ergibt sich die für die Ionisierung erforderliche Energie, die definitionsgemäß gleich der Orbitalenergie des Atom- oder Molekülorbitals ist, aus dem das Elektron stammt.

In Abbildung 16 ist an einigen Beispielen zu erkennen, wie die Energie der Valenzorbitale der Elemente der ersten Achterperiode von der Stellung der Elemente im Periodensystem, d. h. von der effektiven Kernladungszahl bzw. der Elektronenzahl in dem betreffenden Niveau abhängt.

4.1.3. Aufbau-Prinzip und Periodensystem

Wie man aus Abbildung 15 ersehen kann, gibt es keine für alle Atome gültige Anordnung der Niveaus nach steigender Orbitalenergie E . Während z. B. beim H-

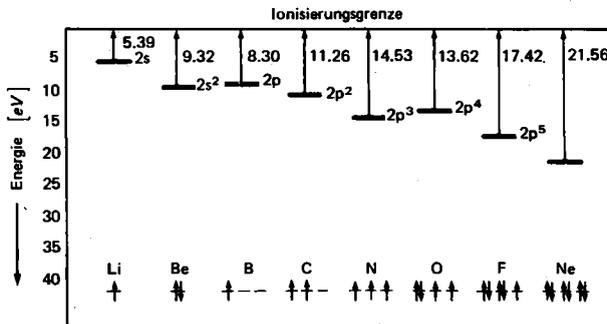


Abb. 16. Die relative Stabilität der höchsten besetzten Orbitale der Atome in der ersten Achterperiode. Die Länge der senkrechten Pfeile entspricht den jeweils angegebenen Ionisierungsenergien.