

Entwicklung von Potentialtopfmodellen
für die Behandlung von Molekülen und Festkörpern
im Quantenphysikunterricht

vorgelegt dem Fachbereich 1 (Physik/Elektrotechnik der Universität Bremen
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

von

Hanna Cassens

Bremen

Inhaltsverzeichnis

1. Zielsetzung und Ausgangslage.....	I
Anwendungen im Quantenphysikunterricht.....	1
Chemieunterricht und Quantenphysik.....	2
Molekülphysik als Anwendungsgebiet.....	5
Festkörperphysik als Anwendungsgebiet.....	8
Der Potentialtopf als Modellansatz.....	10
Ziele der Arbeit.....	15
2. Fachlicher und didaktischer Rahmen für einen anwendungsorientierten Quantenphysikunterricht.....	17
2.1. Fachwissenschaftliche Grundlagen des Potentialtopfmodells.....	17
2.1.1. Zur quantenmechanischen Beschreibung von gebundenen Elektronen.....	17
2.1.2. Potentialtopfansatz als einfache Einelektronennäherung.....	21
2.1.3. Graphisches bzw. numerisches Lösungsverfahren für die Schrödingergleichung.....	26
2.2. Didaktische Überlegungen auf der Grundlage von Ergebnissen aus Untersuchungen zum Schülervorverständnis.....	30
2.2.1. Rolle des Erklärens im Unterricht zur Quantenphysik.....	30
2.2.2. Das Vorverständnis beim Lernen von QM.....	34
2.2.3. Das thematische Vorverständnis von Schülern zur Atomphysik- Ergebnisse von Untersuchungen.....	37
2.2.3. Konsequenzen für die Planung von QM-Unterricht.....	50
2.2.4. Idee für einen Unterrichtsgang.....	56
3. Moleküle.....	57
3.1. Beispielhafte Darstellungen in Hochschullehrbüchern für Physik und Chemie.....	57
3.1.1. Arten der Wechselwirkung und Möglichkeiten zu ihrer Vernachlässigung.....	58
3.1.2. Verschiedene Näherungsmethoden zur Beschreibung von einfachen Molekülen.....	62
3.1.3. Was kann die Quantenphysik bei der Erklärung von Molekülen und ihren Eigenschaften leisten?.....	82
3.2. Darstellung im Rahmen des eigenen Konzepts.....	92
3.2.1. Zu erklärende Phänomene.....	92
3.2.2. Grundlagen der Modellierung.....	94
3.2.3. Abschätzung der Parameter.....	102
3.2.4. Darstellung der Modellierung homonuklearer zweiatomige Moleküle.....	104
3.2.5. Darstellung der Modellierung heteronuklearer Moleküle.....	111
3.3. Der Potentialtopfansatz im Vergleich mit Ansätzen zur chemischen Bindung aus dem Chemieunterricht.....	116

4 Festkörper	123
4.1. Beispielhafte Darstellungen in Hochschullehrbüchern zur Physik und Chemie)	123
4.1.1. Das Modell des freien Elektronengases für Metalle	123
4.1.2. Elektronen in einem periodischen Potential	127
4.2. Zwei einfache eindimensionale Potentialtopfmodelle für Metalle	136
4.2.1. zu erklärende Phänomene	136
4.2.2. Erstes Modell: einfaches Rechteckpotential mit unendlich hohen Wänden	141
4.2.3. Zweites Modell: Periodisches Rechteckpotential mit endlich hohen Wänden	145
4.2.4. Erklärung von Phänomenen	167
4.3. Vergleich mit Konzepten zur Festkörperphysik in der didaktischen Literatur und in Schulbüchern	175
4.3.3. Überlegungen zur Festkörperphysik als Teil der Quantenphysik im Unterricht	182
Literaturliste	185

1. Zielsetzung und Ausgangslage

Der klassische Quantenphysikunterricht ist im allgemeinen durch seine Grundlagenorientierung und durch Deutungsdiskussionen gekennzeichnet. Es wird viel Zeit für die Grundlagen und Interpretationen verwandt. Die Quantennatur des Photons und Elektrons wird erarbeitet und diskutiert. Die Quantenhypothese wird aber kaum für das Lösen von Problemen benutzt. Wie Wiesner (WIESNER 1989, S.71ff.) in seiner Analyse von Unterrichtswerken und Konzeptionen herausstellt, sind die neueren Arbeiten zu fachdidaktischen Fragen und Problemen der Quantenphysik durch das Bemühen um stärkeren Anwendungsbezug gekennzeichnet.

Ziel der Arbeit ist es, hier anzusetzen. Es sollen Anwendungen der Quantenphysik aufgezeigt werden, die den Gebrauchswert der Quantenhypothese beim Lösen von Problemen und bei der Erklärung bestimmter Sachverhalte belegen. Der Unterricht zur Quantenphysik soll um einen Teil bereichert werden, der in anderen Teilbereichen der Physik und anderer Naturwissenschaften selbstverständlich ist. Theorien und Modelle werden nicht um ihrer selbst willen behandelt, sondern müssen sich bei Anwendungen der verschiedensten Form - Deutung von Experimenten und Phänomenen, Lösen von Übungsaufgaben - bewähren. Erst in den Anwendungen zeigt sich der Sinn und die Nützlichkeit von Theorien und evtl. verwendeten Modellen.

Ergebnisse von Vorverständnisuntersuchungen werden herangezogen, um die Unzufriedenheit der Schüler mit der scheinbaren Beliebigkeit von Theorien und Modellansätzen in der Quantenphysik zu belegen (Kap. 2). Erklärungsbedürftig sind für Schüler und für Lehrer durchaus verschiedene Phänomene. Ob die Anwendungen quantenphysikalischer Modelle und Theorien zur Erklärung wirklich erklärungsbedürftiger Phänomene herangezogen werden, ist allerdings entscheidend dafür, ob die Quantenphysik als etwas sehr Theoretisches und Abseitiges erlebt wird, das ohne praktische Konsequenzen bleibt oder ob die Quantenphysik als "normales" Gebiet der Physik begriffen wird, das z.B. bei der Lösung von technischen Problemen eine Hilfe sein kann.

Anwendungen im Quantenphysikunterricht

Viele Anwendungen der Quantenphysik in der didaktischen Literatur sind dadurch gekennzeichnet, daß das Verhalten einzelner, isolierter Quantenobjekte untersucht wird. Sie sind nur durch eine Laborrealität erfahrbar, die eigens zur Realisierung des Theorieobjekts Quant geschaffen wurde. Die Experimente dienen dem Zweck, die Quantennatur des Elektrons bzw. Photons zu offenbaren. Vorverständnisuntersuchungen belegen, daß solche Anwendungen nur die Minderheit der Schüler ansprechen, die bereit ist, sich auf solche Denksituationen einzulassen und die Interesse an einer Fragestellung nach der Natur des Elektrons haben, die als mehr philosophisch orientiert gewertet wird. Für viele Schüler ist es

frustierend, Vorschriften zu erhalten, was man sich alles **nicht** vorstellen darf. Gewohnte und bewährte Denkmuster sollen aufgegeben werden, es ist aber nicht überzeugend, warum die neuen Denkansätze besser sein sollen als die alten.

Das Quantenobjekt "Elektron" in seiner quasi natürlichen Umgebung wird im Physikunterricht eher selten betrachtet. In unserer natürlichen Umwelt kommen Elektronen fast nur innerhalb von stabilen Systemen vor, dieses sind Moleküle, Ionenverbindungen und Metalle, in seltenen Fällen auch freie Atome. Diese gebundenen Elektronen sind durch stationäre Zustände gekennzeichnet, mit deren Kenntnis sich nicht nur die Stabilität selbst, sondern auch Eigenschaften der stabilen Systeme erklären lassen.

Wenn normalerweise solche Systeme im Physikunterricht betrachtet werden, steht die Erklärung der Stabilität selbst und Begründungen für einen bestimmten Aufbau von Atomen und Molekülen im Vordergrund. Vorverständnisuntersuchungen belegen, daß dieses für Schüler kaum erklärungsbedürftig ist (s. Kap. 2). Wird ein Orbitalmodell für Atome und Moleküle eingeführt, so wird damit meist nicht weitergehend gearbeitet. Der weitere Umgang mit einem Orbitalmodell des Atoms ist Sache der Chemie, ein chemisches Orbitalmodell wird als aus dem Chemieunterricht bekannt vorausgesetzt (DORN /BADER 1989, 316).

Die Anwendungen zu gebundenen Elektronen betonen meist sehr stark den Energieaspekt, zur Erklärung der chemischen Bindung wird auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit herangezogen. Anwendungen zu Phänomenen, die nur quantenphysikalisch erklärt werden können und die der unmittelbaren Erfahrung zugänglich sind, kommen eher selten vor. Beispiele hierfür sind z.B. die Farbigkeit bestimmter Farbstoffmoleküle (DORN /BADER 1989, S.328 f.) und die Erklärung der Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops. Weitere Anwendungen werden zum einen als zu schwierig und komplex für Unterricht angesehen, zum anderen ist die Anwendung die Sache der Fachdisziplin Chemie.

Chemieunterricht und Quantenphysik

Im Chemieunterricht der Sekundarstufe II steht die räumliche und elektronische Struktur von Molekülen im Vordergrund, die zur Erklärung von physikalischem und chemischen Stoffeigenschaften benutzt wird. Ein Molekül wird aus räumlich strukturierten Atomen aufgebaut, die durch weitgehend lokalisierte chemische Bindungen verknüpft sind. Den Elektronen sowohl des Atoms als auch des Moleküls werden Raumbereiche zugeordnet, in denen sie sich aufhalten können, diese werden entweder als Orbitale oder Elektronenwolken bezeichnet. Als übergreifende Bezeichnung für die verschieden komplexen Modelle kann der Begriff "Orbitalmodelle" dienen.

Mit den Orbitalmodellen des Chemieunterrichts soll die räumliche Struktur von Molekülen erklärt werden sowie die Zahl und Stärke der Bindungen zwischen zwei Atomen, die die physikalischen Eigenschaften und das Reaktionsverhalten der Stoffe bestimmen. Die Individualität der Atome innerhalb eines Moleküls bleibt erhalten, ein Molekül ist eine

Ansammlung von Atomen, die durch (meist) lokalisierte Bindungen verbunden sind. Elektronen werden ein bis zwei Atomen zugeordnet (Rumpfelektronen, freie Elektronen und bindende Elektronen), Zuordnungen zu mehreren Atomen oder dem ganzen Molekül sind eher die Ausnahme (p-Elektronen).

Mit einem solchen strukturorientierten Ansatz läßt sich schnell ein Überblick über die Geometrie des Moleküls und eine grobe Übersicht über die Elektronenverteilung gewinnen. Auch in der chemischen Forschung haben Strukturformeln und geometrische Molekülmodelle (Kalottenmodell, Kugel-Stab-Modell oder Konstruktionsprogramme zur dreidimensionalen Struktur von Molekülen auf dem Rechner) dort ihren Platz, wo es um die schnelle Orientierung und eine übersichtliche Darstellung möglicher stabiler Molekülstrukturen geht. In der Forschung werden solche ersten Orientierungen zur Struktur eines Moleküls allerdings ergänzt um quantenchemische Methoden, die Aussagen zur Energie des Systems (damit auch zur Stabilität eines Moleküls) und zur genauen Elektronenverteilung erlauben.

Alternativ zu einem strukturorientierten Ansatz des Chemieunterrichts, der die Individualität der Atome und die Lokalisierbarkeit der Elektronen nicht in Frage stellt, kann im Physikunterricht eine Betrachtungsweise gewählt werden, die das Verhalten der Elektronen unter verschiedenen Bedingungen in den Mittelpunkt stellt. Elektronen eines Moleküls sind ein Beispiel für Elektronen in stationären Zuständen, die sich prinzipiell ähnlich wie Elektronen in Atomen, Ionen und Festkörpern verhalten. Die Identifizierbarkeit der Elektronen wird aufgehoben, das Molekül ist ein System von Atomkernen und Elektronen. Diese Herangehensweise unterscheidet sich von dem strukturorientierten "Baukastenprinzip" des Chemieunterrichts, das Moleküle aus Atomen verbunden durch Bindungen aufbaut.

Der Schwerpunkt der Anwendungen von Quantenphysik im Physikunterricht wird nicht mehr allein auf die Servicefunktion für den Chemieunterricht gesetzt. So besteht die Chance, solche Anwendungen auszuwählen, die für das Verständnis der speziellen Natur des Elektrons vielversprechend sind. Dem entspricht die Setzung der Schwerpunkte im Chemie- und Quantenphysikunterricht: Während im Chemieunterricht die Struktur eines Moleküls im Mittelpunkt steht, die durch die Wechselwirkung der einzelnen Atome innerhalb des Moleküls bedingt ist, nimmt eine quantenphysikalische Betrachtung die geometrische Struktur des Kerngerüsts eines Moleküls als gegeben hin und untersucht die Eigenzustände der Elektronen, um Aussagen zur Elektronenverteilung innerhalb des Moleküls und zu den Energieeigenwerten zu erhalten. Die Quantenphysik schafft so nicht mehr Grundlagen für Anwendungen im Chemieunterricht (was in Klasse 13 auch nicht mehr sinnvoll wäre), sondern eröffnet eine alternative Denkmöglichkeit zur Beschreibung von Molekülen, die den Zustandsbegriff ins Zentrum stellt.

Für einen anwendungsbezogenen Quantenphysikunterricht kommt eher eine Betrachtung von Molekülen in Betracht, der die Eigenschaften der Moleküle im Physikunterricht selbst zur Erklärung von Phänomenen heranzieht. Es besteht dann auch die Möglichkeit, sich beim

Themenbereich "Moleküle" von den vermeintlichen Anforderungen der Chemie zu lösen und einen eher physikalisch orientierten, alternativen Beschreibungsansatz für das Mikrosystem Molekül zu wählen, der sich an den Bedürfnissen des Physikunterrichts orientiert.

Die eigenständige Anwendung der Quantenphysik z.B. bei chemischen Problemen, der Atomphysik, der Festkörperphysik ist für Schülern auch deshalb schwer, weil jeder Bereich mit eigenen, speziell auf bestimmte Anwendungen zugeschnittenen Modellansätzen und Erklärungsansätzen arbeitet. Die Vielzahl von möglichen quantenphysikalischen Modellen im und außerhalb des Unterrichts, die parallel in der Quantenphysik selbst, in der Festkörperphysik, im Chemieunterricht und auch in den Medien zur Erklärung von Phänomenen benutzt wird, erscheint oft wie ein Modellzoo, die für jede Anwendung ein spezielles Modell bereit hält. Schon aus diesem Grunde erscheint es notwendig, im Quantenphysikunterricht zumindest einen theoretischen Ansatz mit dazugehörigem Modell auch zur Lösung von Problemen anzuwenden und nicht nur die Grundlagen für andere Fächer bzw. Fachgebiete bereitzustellen.

Es soll im Physikunterricht exemplarisch gezeigt werden, wie eine quantenphysikalische Erklärung von Phänomenen aus der Chemie und anderen Fachgebieten der Physik (Festkörperphysik) aussehen kann. Dabei steht der Anwendungsbezug der Quantenphysik und nicht das Vermitteln von chemischen Kenntnissen im Vordergrund. Gleichwohl kann es aber für Schüler eine Hilfe sein, die im Unterricht oder später mit Chemie in Berührung kommen, um zu einem besseren Verständnis chemisch orientierter Theorien und Modelle zu Atombau und Bindung beizutragen.

Eine Verschiebung der Anwendungen auf den Chemieunterricht ist mehr oder weniger illusorisch, da nach dem Quantenmechanikunterricht im 13. Jahrgang kaum noch Zeit im Chemieunterricht sein wird, um sich speziell den Anwendungen der Quantenmechanik z.B. durch eine erneute Diskussion von Atommodellen und chemischer Bindung zu widmen. Das Thema wird weitgehend in der 11. Jahrgangsstufe behandelt. In der GyO belegen nur wenige Schüler Kurse in Physik *und* Chemie, so daß die Verlagerung der Anwendungen auf den Chemieunterricht auch aus diesem Grunde kaum zu rechtfertigen ist.

Die Interessen im Chemieunterricht sind anders geprägt. Es gilt dort weniger, über die Stabilität von Molekülen nachzudenken, sondern physikalische, chemische (und teilweise auch biologische) Stoffeigenschaften aus dem Aufbau des einzelnen Atoms, Moleküls oder Kristallits heraus zu verstehen. Das Wissen um den Aufbau z.B. eines Moleküls ist nicht Selbstzweck, sondern eröffnet Möglichkeiten zur experimentellen Identifizierung des Stoffes und zur Einschätzung des Stoffes als Reagenz, Werkstoff, etc.. Es ist schade und für die GyO eigentlich nicht zu rechtfertigen, daß das umfangreiche Gebiet von chemischen Anwendungen der Quantenphysik - die Quantenchemie - ungenutzt bleibt. Die Quantenchemie ist durch das ständige Nebeneinander von Arbeiten mit dem Modell des einzelnen Moleküls und Überprüfen der Hypothesen am Stoff gekennzeichnet und so ein Musterbeispiel für die

ständige Anwendung von Modellen und Theorien zur Erklärung von makroskopischen Phänomenen.

Anwendungen der Quantenphysik ergeben sich nicht von selbst und im Alltag, wie es z.B. bei der Mechanik oder Elektrizitätslehre der Fall ist, da Phänomene oft nicht auf den ersten Blick als quantenmechanische Phänomene erkennbar sind. Beispiel: Farbe als quantenmechanisches Phänomen. Dies alles spricht dafür, die Anwendungen selbst als eigenständiges Gebiet in die Quantenphysik der Schule mit aufzunehmen. Ein solches Vorgehen könnte nicht nur zur Bereicherung des Unterrichts im engeren Gebiet der Quantenphysik beitragen, sondern Schülern auch ein tieferes Verständnis anderer naturwissenschaftlicher Fachgebiete ermöglichen.

Molekülphysik als Anwendungsgebiet

Moleküle sind Systeme mit Elektronen in stationären Zuständen, deren Eigenschaften wesentlich von den Elektronen geprägt werden. Die Betrachtung der Moleküle im Unterricht stellt eine Alternative zur ausschließlichen Behandlung von Atomen als Beispiel für Systeme mit gebundenen Elektronen dar. Freie Atome sind im Schülervorverständnis sehr stark mit einer Vorstellung nach der Art des Bohrschen Atommodells besetzt, so daß die Motivation, hieran neue Ansätze zur Beschreibung von gebundenen Elektronen auszuprobieren, sehr gering ist. Zudem sind freie Atome als "natürlich" vorkommende Systeme eher selten, ihre Eigenschaften sind nur in speziellen experimentellen Situationen experimentell zugänglich; sie sind in den meisten Situationen nicht stabil, so daß kaum für Schüler einsehbar von stationären Zuständen gesprochen werden kann. Experimentell zugänglich sind nur Spektren der freien Atome, die mit Kenntnis der Energieeigenwerte erklärbar sind, während die räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht überprüfbar ist.

Moleküle sind "natürlich" vorkommende Systeme, die über einen längeren Zeitraum stabil sind und damit ein relevantes Beispiel für gebundene Elektronen in stationären Zuständen darstellen. Die Eigenschaften sind in weniger extremen experimentellen Situationen zugänglich als bei freien Atomen. Moleküle und verwandte stabile Mikrosysteme wie Ionen- und Metallkristalle haben allerdings den Nachteil, daß sie wesentlich komplexer aufgebaut sind als z.B. das Wasserstoffatom. Dadurch wird ihre Beschreibung sehr viel komplizierter als die von Atomen. Die Schrödingergleichung muß den Einfluß einer Vielzahl von wechselwirkenden Elektronen und Atomkernen berücksichtigen. Es existieren keine geschlossenen Lösungen für die Schrödingergleichung.

Solche Systeme werden "normalerweise" in der Schule chemisch über Strukturformeln (Moleküle) oder über Kristallgitter beschrieben, wobei chemische Kenntnisse vorausgesetzt werden. Innerhalb der Wissenschaften Chemie und Physik sind allerdings vielfältige Methoden zur Beschreibung von Molekülen, Atomen und Festkörpern verbreitet. Die Methoden sind auf das spezielle Problem abgestimmt und liefern für diesen Bereich gute Ergebnisse, für

andere dagegen sind sie nicht optimal. Allein die verschiedenen Möglichkeiten zur Gewinnung von Näherungslösungen der Schrödingergleichung sind sehr vielfältig. Sie gehen teilweise von einer weitgehenden Individualität der Atome und der zum jeweiligen Atom zugehörigen Elektronen aus, wobei sich das Molekül praktisch durch die Addition aller Atome ergibt. Lediglich benachbarte Atome haben dabei Einfluß aufeinander. Am anderen Ende steht praktisch die Sichtweise, die ein Molekül aufspaltet in einzelne Kerne und einzelne Elektronen, die prinzipiell dem ganzen System angehören. Sowohl in der Chemie als auch in der Physik sind in der Wissenschaft beide Sichtweisen möglich und je nach Problemstellung sinnvoll.

In der Schule basiert dagegen jegliche Beschreibung von Molekülen auf einem Atommodell. Ein Ziel dieser Arbeit soll sein, eine Möglichkeit aufzuzeigen, wie Moleküle unabhängig von einem bestimmten Atommodell beschrieben werden können. Als Ergebnis soll die elektronische Struktur des Mikrosystems Molekül erhalten werden, wobei eine Beschränkung auf einige wenige Elektronen erfolgt. Dies sind im allgemeinen die Valenzelektronen, deren Zustände sich wesentlich von denen isolierter Atome unterscheiden. Die elektronische Struktur eines Moleküls wird im wesentlichen (neben dem Spin) durch die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und durch die Energieeigenwerte der elektronischen Zustände bestimmt.

Man kann zwei Alternativen der Beschreibung von Mikrosystemen mit gebundenen Elektronen unterscheiden:

- Ein Mikrosystem mit gebundenen Elektronen ist aus miteinander wechselwirkenden Atomen aufgebaut. Die Wechselwirkung wird im wesentlichen durch die Valenzelektronen bewirkt, die ein bis zwei (nur in Ausnahmefällen mehreren) Atomen zugeordnet werden. (chemisch orientierter "Baukasten"-Gesichtspunkt).
- Ein Mikrosystem mit gebundenen Elektronen enthält Atomkerne und Elektronen, wobei die Elektronen prinzipiell dem ganzen System zugehörig sind. (systemorientierter Ansatz)

Hier soll der systemorientierte Ansatz benutzt werden, der Moleküle und Atome mit gleichen Methoden beschreiben kann. Er ist eine Alternative zur chemisch orientierten Betrachtungsweise von Molekülen, prinzipiell sind keine Kenntnisse der Einzelatome erforderlich. Es ist ein anderer Zugang zu Molekülen, der den Systemcharakter mehr in den Vordergrund stellt.

Der Ansatz ist (wie in Kapitel 1.2 zu sehen sein wird) dichter an der stationären Schrödingergleichung für Systeme mit gebundenen Elektronen. Für ein Elektron ist das Mikrosystem (egal ob Atom, Molekül oder Festkörper) durch eine Potentialfunktion charakterisiert. Mit Kenntnis der Potentialfunktion kann die Schrödingergleichung aufgestellt werden, das Finden von Lösungsfunktionen ist ein Problem, das gedanklich davon getrennt werden kann. Die Beschreibung von Mikrosystemen durch die Potentialfunktion orientiert

sich an der Quantenphysik, für die die stationäre Schrödingergleichung zentral ist. Sie erlaubt eine einheitlich Beschreibung verschiedener Mikrosysteme wie Atome, verschiedenste Moleküle und Festkörper. Da Phänomene aus anderen Bereichen (Chemie, Elektrizitätslehre) erklärt werden, besteht für Lernende die Chance, die Leistungsfähigkeit eines quantenmechanischen Ansatz und den Bezug zu anderen Fachdisziplinen zu erfahren.

Es sollen zwar Anwendungen aus verschiedenen Gebieten übernommen werden, die aber unter einem einheitlichen Gesichtspunkt betrachtet werden, um das Gemeinsame zu betonen. Sonst würden z.B. chemische und festkörperphysikalische Phänomene schwer als quantenmechanische Phänomene erkennbar. Es gibt innerhalb des Chemieunterrichts ein Atommodell für Ionenverbindungen und Metalle (Schalenmodell), eines für Moleküle (z.B. Kugelwolkenmodell), teilweise noch eines extra für Aromaten (Orbitalmodell). Für den Unterricht zur Halbleiterphysik gibt es das Bändermodell, für die Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit das Elektronengasmodell. Im Unterricht zur Quantenphysik besteht die Chance, etwas Licht in diesen Modellzoo zu bringen, indem alle Mikrosysteme unter einem einheitlichen Gesichtspunkt betrachtet werden.

Die Mikrosysteme Atom, Molekül und Festkörper werden unabhängig von Atommodellen beschrieben, da die Mikrosysteme nicht als Ensemble von wechselwirkenden Atomen gedeutet werden. Dadurch soll Schülern die Möglichkeit gegeben werden, unabhängig von ihrem sehr stabilen Vorverständnis über Atome und Atommodelle eine Beschreibung von Mikrosystemen und die Erklärung von Phänomenen auf der Grundlage der Quantenphysik (nicht Atomphysik) kennenzulernen. Die einheitliche Beschreibung von Mikrosystemen verschiedener Größenordnung (vom Atomkern bis zu Festkörpern) eröffnet eine Möglichkeit zur Einordnung und Abgrenzung von Quantenphysik gegenüber der klassischen Physik.

Die Beschreibung des Moleküls durch eine Potentialfunktion für ein bestimmtes Elektron (Potentialtopf) und das Suchen von Lösungen der entsprechenden stationären Schrödingergleichung mit Rechnerunterstützung führt zur Kenntnis der entsprechenden elektronischen Eigenzustände des Moleküls. Die Kennzeichen des Eigenzustands - Energieeigenwert und Eigenfunktion - bestimmen die Energie und die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für diesen Elektronenzustand. Insbesondere bei den Valenzelektronen haben die Energie und die räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit (und damit der Elektronenladung) großen Einfluß auf die Eigenschaften des einzelnen Mikroobjekts Molekül. Für den Unterricht interessant ist aber die Frage, wie sich Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Energieeigenwert der Valenzelektronen eines Moleküls auf die Eigenschaften des Makrosystem Stoff auswirken.

Die Chemie (und auch der Chemieunterricht) stellt ständig enge Bezüge zwischen der Mikro- und Makroebene her, indem die Struktur (des Moleküls) und Eigenschaft (des Stoffes) in Beziehung gesetzt werden. Die Eigenschaften der Stoffe werden nach Möglichkeit auf die

Struktur (Geometrie des Kerngerüsts) und die elektronischen Eigenschaften der Mikrosysteme zurückgeführt.

Teile der Chemie halten interessante Phänomene bereit, die aber für Schüler nicht von vornherein eigenständig als Anwendungsgebiet der Quantenphysik erkannt werden. Die Chemie eröffnet als Anwendungsgebiet die Quantenphysik gebundener Elektronen. Stabile Systeme mit gebundenen Elektronen sind zugänglich, ihre Existenz ist nicht fraglich. In dieser Arbeit sollen nur Anwendungen zu gebundenen Elektronen vorgestellt werden. Die Beschränkung der Anwendungen auf das Quantenobjekt gebundenes (Valenz-)Elektron und sein Verhalten in stationären Zuständen eröffnet den Zugang zu einer Vielzahl von Phänomenen. Im Chemieunterricht nimmt das Thema z.T. einen breiten Raum ein,¹ an ihm wird immer wieder aufgezeigt, daß der Bau eines Moleküls die Eigenschaften eines Stoffes bestimmt.

Festkörperphysik als Anwendungsgebiet

Für ein Aufnehmen festkörperphysikalischer Themen im Physikunterricht spricht einerseits die Aktualität dieses Gebietes und andererseits die mögliche Einbettung des Gebietes in einen Lehrgang zur Quantenphysik.

Festkörper bilden Systeme, die in der Größenordnung zwischen den Einzelatomen und makroskopischer Welt angesiedelt sind. Viele Eigenschaften der Festkörper resultieren nicht aus den Eigenschaften der Einzelatome, sondern aus der kristallinen Ordnung und der Größe des Gesamtsystems. Die Festkörperphysik hat sich im wesentlichen aus der Materialforschung entwickelt, die sich mit der Gütekontrolle und Charakterisierung von Werkstoffen beschäftigt. Als ein wichtiges Gebiet mag dabei die Kristallographie gelten, die zur Charakterisierung von Stoffen dient, sie ist von Erfahrung geprägt und mit eigenen mathematischen Verfahren ausgerüstet. Die Ergebnisse solcher experimentellen Untersuchungen beschreiben das Verhalten der Stoffe, sie erklären es nur relativ wenig. Für den Unterricht ist diese beschreibende Art von Festkörperphysik nicht so sehr geeignet, da sie wenig zum Verständnis der Stoffeigenschaften beiträgt.

Die moderne Festkörperphysik beschäftigt sich mit einem viel weiteren Forschungsfeld. Man versucht zu verstehen, warum Stoffe bestimmte Eigenschaften besitzen. Der Untersuchungsgegenstand umfaßt nicht nur den Kristall als makroskopisches Gebilde, sondern geht bis zur Größenordnung des Atoms hinunter. Man unterscheidet dabei auch das Innere von der Oberfläche des Festkörpers. Aus der Kenntnis und dem Verständnis der

¹ Im Bremer Lehrplan der GyO lautet der Titel des Kurses 11/I "Struktur und Eigenschaft" und widmet sich der Bindungslehre, dem Molekülaufbau und stellt den Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur und den physikalischen und chemischen Eigenschaften her.

Eigenschaften heraus werden neue Werkstoffe mit genau definierten mechanischen, elektrischen, optischen und thermischen Eigenschaften entworfen.

Die ganze Halbleiterphysik ist praktisch Festkörperphysik. Durch die Miniaturisierung der elektronischen Bauelemente gerät man fast in atomare Größenordnungen, wodurch die Grenze zwischen makroskopischer Physik und Atomphysik verwischt wird. Die Festkörperphysik kann Systeme unterschiedlicher Größenordnung (z.B. Platinatom, Platincluster und Platinmetallkristallit) quantenmechanisch beschreiben und die unterschiedlichen Eigenschaften erklären. Sie liefert damit Beispiele für das Auftreten neuer Eigenschaften bei dem Wechsel der Größenordnung.

Zum Verständnis einiger Eigenschaften trägt eine Theorie bei, die sich aus der Quantenmechanik ableitet und an die speziellen Bedingungen des Festkörpers angepaßt ist. Die Quantenmechanik stellt ein Instrumentarium bereit, daß auch zur Beschreibung größerer Systeme geeignet ist und die Grundlage festkörperphysikalischer Theorien bildet. Sie setzt die Kenntnis der Einzelatome voraus, viele Ergebnisse folgen aber aus der großen Anzahl von Atomen und der speziellen Geometrie kristalliner Festkörper.

Als Thema im Physikunterricht ist weniger die klassische, deskriptive Art der Festkörperphysik geeignet. Sie beschreibt und quantifiziert die Eigenschaften von Stoffen, beschäftigt sich aber nur am Rande mit ihrer Erklärung. Die moderne Festkörperphysik mit unterschiedlichen Erklärungsansätzen zum Verständnis und zur quantitativen Deutung und Vorhersage von Stoffeigenschaften kommt den Forderungen des Physikunterrichts viel näher. Die Erklärung von Eigenschaften aus der Struktur eines Stoffes heraus ist für den Physikunterricht eine reizvolle Aufgabe. Schon allein die Abhängigkeit der Effekte von der Größenordnung macht es reizvoll, an Festkörperphysik im Physikunterricht zu denken. Sie wäre dann ein Bindeglied zwischen der makroskopischen Physik (z.B. Mechanik, Elektrizitätslehre) und der Quantenphysik atomarer und subatomarer Größenordnung, der Platz für einen Abschnitt "Festkörperphysik" ist dann innerhalb eines Kurses Atomphysik angesiedelt.

Die Behandlung von Festkörperproblemen ist im Schulstoff recht uneinheitlich. Teilweise tauchen sie im Chemieunterricht bei der Behandlung verschiedener Substanzklassen - wie Ionenverbindungen und Metalle - auf. Wenn es um die thermischen Eigenschaften geht, finden sie in der Wärmelehre (z.B. Messen von Siede- und Schmelzpunkten) Berücksichtigung, die elektrischen Eigenschaften sind Inhalt der Elektrizitätslehre. Im Physikunterricht geht es mehr um das Messen und Beschreiben und kaum um das Hinterfragen der Festkörpereigenschaften, während in der Chemie die gemeinsamen Eigenschaften einer Stoffklasse (Stoffklasse Salze, Stoffklasse Metalle) thematisiert werden.

Die Festkörperphysik in der Schule kann beschränkt bleiben auf die Beschreibung spezieller Festkörpereigenschaften (z.B. Leitfähigkeit, Härte) und ihrer Anwendungen. Dieses ist der

eher traditionelle Weg, der in den heutigen Schulbüchern vorherrscht. Elektrische Eigenschaften werden z.B. der Halbleiterphysik zugeordnet, mechanische und thermische der Chemie der Kristalle oder der Mechanik bzw. der Wärmelehre. Ein einheitlicher Ansatz zur Beschreibung zumindest der kristallinen Festkörper existiert nur in Ansätzen.²⁾ Für Schüler ist diese von den Eigenschaften her begründete, eher zersplitterte Betrachtungsweise nicht günstig, die Zusammenfassung der verschiedenen Aspekte zu einem Gesamtkonzept ist nicht einfach. Für jeden Bereich der Eigenschaften wird ein anderes Modell zum Verständnis angeboten, Bezüge untereinander sind nicht ohne weiteres herzustellen.

Ein Lehrgang, der den Stoff als solches in den Mittelpunkt stellt und ausgehend vom Stoff die unterschiedlichen Eigenschaften untersucht und erklärt, stellt eine Alternative dar. Nicht z.B. die thermischen Eigenschaften v e r s c h i e d e n e r Stoffe stehen im Mittelpunkt, sondern die Erklärung und der Vergleich des Eigenschaftenprofils e i n e s Stoffes bzw. einer Stoffklasse. Neben molekular aufgebauten Stoffen sollen auch kristalline Festkörper mit aufgenommen werden, da das Mikrosystem Kristallit in einer anderen Größenordnung angesiedelt ist als das Mikrosystem Molekül und mit der Periodizität einer kristallinen Ordnung ein weiteres Kennzeichen hinzukommt, das die Eigenschaften beeinflusst.

Die Auswahl der zu erklärenden Festkörpereigenschaften soll im wesentlichen auf elektronische Eigenschaften beschränkt werden. Der kristallographisch orientierte Bereich der Festkörperphysik würde im Rahmen eines mehr quantenmechanisch orientierten Lehrgangs vernachlässigt werden, da die Kristallographie sowohl auf der deskriptiven Ebene als auch in der Erklärung vieler Stoffeigenschaften nicht auf die Quantenmechanik angewiesen ist. Die elektronischen Eigenschaften der Festkörper sind Stoffeigenschaften und Phänomene, die durch die Kenntnis der Energie und Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen eines Festkörpers erklärt werden können.

Der Potentialtopf als Modellansatz

Ein Ziel der Arbeit soll sein, Elektronen in "natürlich" vorkommenden Situationen zu beschreiben, um Probleme und Anwendungsgebiete für die Quantenphysik des Elektrons zu erschliessen, die für Schüler auch erklärungs-würdig sind. Als Elektronensysteme wurden solche mit gebundenen Elektronen in stationären Zuständen (Moleküle, Festkörper) ausgewählt. Der auszuwählende Modellansatz soll den Unterschied zwischen freien und gebundenen Elektronen verdeutlichen und eine einheitliche, angemessene Beschreibung von gebundenen Elektronen in den verschiedenen Mikrosystemen Atom, Molekül und Festkörper erlauben. Erklärungen verschiedener Eigenschaften der Mikrosysteme selbst und von Stoffeigenschaften werden durch den Vergleich von Atomen, Molekülen und Festkörpern

² z.B. in G. BANG, H. LOCHHAAS, H. PAGNIA (1981)

miteinander und innerhalb einer eingeschränkten Gruppe z.B. der Halogenwasserstoffmoleküle gesucht.

Für jede spezielle Anwendung gibt es in der Fachwissenschaft spezielle Modelle, die genaue Vorhersagen zu experimentell überprüfbareren Daten ermöglichen und die sich dort im Alltag bewährt haben. Im Unterricht sind Anforderungen an ein Modell anderer Art. Der Aspekt der Erklärung steht im Vordergrund, nicht die quantitative Vorhersage. Das Modell soll einfach zu durchschauen sein, Hilfe bei der Behandlung komplexer Probleme bieten und nicht für die Wirklichkeit selbst genommen werden.

Um zu einem Modellansatz zu kommen, der eine einheitliche quantenphysikalische Erklärung möglichst vieler Phänomene in der Schule erlaubt, werden verschiedene Ansätze zur Behandlung von Molekülen und Festkörpern vorgestellt. Mögliche Vereinfachungen werden diskutiert, um eine Verwendbarkeit auf Schulniveau zu überprüfen.

Eine Verwendung der chemisch orientierten Atom- und Molekülmodelle zur einheitlichen Erklärung der Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern wurde nicht gewählt. Würde man den Anwendungsbezug so direkt an den Chemieunterricht und die darin verwendeten Modelle anknüpfen, käme man über eine Begründung des Atommodells kaum hinaus. Die Arbeit mit dem Modell wäre dann wieder Sache des Chemieunterrichts. Verschiedene Ansätze zur modellhaften Beschreibung von Molekülen und Festkörpern werden hier vorgestellt, um die Schwierigkeiten der didaktischen Reduktion bei den Anwendungen der Quantenphysik zu zeigen und um einen Vergleich der Ergebnisse mit denen des Potentialtopfmodells zu ermöglichen.

Als Alternative zu chemisch orientierten Modellen, deren Grundlagen und Vereinfachungen für Schüler schwer durchschaubar sind, wird ein einheitliches Modell gewählt, das sich nicht aus einem Atommodell der Fachwissenschaft ableitet und nicht den Anspruch erhebt, ein möglichst gutes Modell für ein Atom darzustellen. Es soll dem didaktisch begründeten Zweck dienen, das Verhalten von Elektronen in verschiedenen Situationen zu beschreiben. Welche Konsequenzen hat es, wenn der Bereich, in dem sich das Elektron aufhalten darf, beschränkt ist? Wo sind in der Natur solche Systeme realisiert? Wie wirkt es sich aus, wenn das Elektron in den Einflußbereich anderer Ladungen gerät? Für eine Suche nach Anwendungen sollen diese zunächst die grundlegenden Fragen sein. Für die Beantwortung der Fragen kann das Orbitalmodell des Atoms kaum Hilfestellung bieten, weil es für andere Zwecke - nämlich zur Erklärung der chemischen Bindung und der räumlichen Struktur von Molekülen - geschaffen wurde.

Ein solcher einfacher - und auch stark vereinfachender - Modellansatz ist der Potentialtopfansatz, der die Untersuchung von Elektronen innerhalb eines Raumes ermöglicht, der durch den Potentialverlauf charakterisiert ist. Mit dem Potentialtopfmodell besteht die Möglichkeit, grundlegende Einsichten über das Verhalten gebundener Elektronen zu gewinnen und gegenüber dem der freien Elektronen abzugrenzen. Es ist kein Atommodell, kein

Molekülmodell und kein Festkörpermodell, kann aber das Verhalten von Elektronen in diesen Strukturen beschreiben. Wegen der sehr starken Vereinfachung ist der Modellansatz universeller anwendbar als viele Spezialmodelle und erlaubt eine einheitliche Beschreibung verschiedener quantenmechanischer Systeme. Wegen der sehr starken Vereinfachung können allerdings keine sehr hohen Ansprüche an die Güte der numerischen Ergebnisse gestellt werden. Eher werden qualitative und halbquantitative Erklärungen möglich sein.

Was verbirgt sich nun hinter dem Begriff Potentialtopf? Es ist im Prinzip eine spezielle Form der Potentialfunktion der Schrödingergleichung, die dazu führen kann, daß aus dem freien Elektron ein gebundenes Elektron wird. Der Begriff "Topf" drückt aus, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektron eingeschränkt wird und es praktisch innerhalb des Topfes eingefangen ist. Bewirkt wird dieses durch einen Potentialverlauf, der in der Tat das Aussehen eines Topfes hat, es muß eine Potentialsenke vorliegen.

Variieren lassen sich die Form und Größe des Potentialtopfs und die Anzahl der betrachteten Dimensionen. Der lineare Potentialtopf ist ein Beispiel in der Literatur, mit dem das Auftreten der Quantisierung der Eigenzustände in verschiedenen Bereichen verdeutlicht werden kann (KUHN 1993, 59). Die Anpassung des Potentialverlaufs für weitere Modellsysteme soll in dieser Arbeit erfolgen. Als Basis zur Beschreibung des Potentials werden nur Rechteckpotentiale benutzt. Sie sollen typische Charakteristika des Potentialverlaufs für einzelne Elektronen der Mikrosysteme widerspiegeln, ohne den Anspruch zu erheben, den wahren Potentialverlauf genau zu erfassen. Durch die Verwendung von Rechteckpotentialen wird der Näherungscharakter der Modellierung noch betont, so daß die Erwartungen an die Güte der Ergebnisse nicht zu hoch ausfallen.

Der Potentialverlauf innerhalb eines Moleküls ist für jedes Elektron verschieden. Mit dem einfachen Potentialtopfansatz ignoriert man meistens diese Unterschiede und nimmt für einige ausgewählte Elektronen den gleichen Potentialverlauf an. Für dieses System gilt es dann, Eigenzustände zu finden. Hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten, die alle auf eine Lösung der Schrödingergleichung für diese Potentialfunktion hinauslaufen.

Der im Konzept von Niedderer verfolgte Weg (NIEDDERER 1984) benutzt die Analogien zwischen stehenden Wellen und stationären Zuständen. Diese Verbindung zur klassischen Physik knüpft daran an, daß stationäre Zustände kein rein quantenphysikalisches Phänomen sind. Stationäre Zustände treten auch bei klassischen stehenden Wellen auf, allerdings steht dort die Eigenfunktion selbst für eine physikalische Größe (z.B. Auslenkung einer Saite). Neu ist in der Quantenphysik die etwas komplexere Bedeutung der Eigenfunktionen, die nicht unmittelbar einer physikalischen Meßgröße entspricht. Die Verbindung mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit macht die Eigenfunktion oft etwas mysteriös und nicht mit einer klaren Bedeutung behaftet. Quantenphysikalisch geprägt ist in diesem Ansatz zur Lösung der Schrödingergleichung vor allem die Diskussion des Zustände, insbesondere die

Deutung der ψ -Funktion und ihr Bezug zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Schrödingergleichung wurde historisch in Analogie zu stehenden Wellen formuliert.

Formale Ähnlichkeiten zwischen der Schrödingergleichung und der Wellengleichung werden konsequent umgesetzt, um eine Strategie für die Lösung der Schrödingergleichung zu erhalten. Im Mittelpunkt des Unterricht steht nicht die Deutung der Schrödingergleichung an sich, sondern die Deutung der Ergebnisse der Berechnungen auf der Basis der Schrödingergleichung: die Deutung der Eigenzustände. Die klassische Wellenlehre hilft, den Formalismus zu entwickeln, der zur numerischen Lösung der Schrödingergleichung mit Hilfe des Rechners notwendig ist. Die Kriterien zum Auffinden sinnvoller Lösungen werden in Anlehnung an die klassische Wellenlehre und unter Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeitsdeutung (Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Quadrat der Wellenfunktion) entwickelt. Die Wellenfunktion selbst wird nicht als Elektronenwelle gedeutet. Durch die Computersimulation sind auch Eigenfunktionen für kompliziertere Potentiale leicht zu finden, dabei wird der Charakter einer "Rechenvorschrift" der Schrödingergleichung betont.

Neben der Modellierung der verschiedenen Mikrosysteme (Atom, Molekül, Festkörperkristallit) durch verschiedene Potentialtöpfe steht hier die Deutung der Ergebnisse im Vordergrund. Die Kenntnis der stationären Zustände beschränkt sich auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit und den Energieeigenwert des Elektrons, die streng miteinander gekoppelt sind. Es soll untersucht werden, ob die Ergebnisse in Übereinstimmung mit experimentell gewonnenen Kenntnissen über die Ladungsverteilung und die Energiezustände von Elektronen in Mikrosystemen zu bringen sind. Sie sollten einer experimentellen Überprüfung auf halbquantitativer Ebene statthalten.

In dieser Kombination - Modellierung eines Mikrosystems als Einheit durch einen Potentialtopf und Suchen der Lösungsfunktion für das Gesamtsystem ohne Rückgriff auf Atomorbitalfunktionen - ist der theoretische Ansatz dem Problem der einheitlichen Beschreibung verschiedener Mikrosysteme (vom Atom, Molekül bis zum Festkörper) angemessen. Es ist nicht ein (eines? oder verschiedene?) Atommodell nötig, um die optische Spektroskopie von Atomen, optische Spektroskopie von Molekülen, die chemische Bindung oder das Bändermodell für Festkörper zu erklären und modellhaft zu deuten.

In den Teilkapiteln wird zu zeigen sein, daß die Ergebnisse der Modellierung einer solchen Überprüfung statthalten, daß die elektronischen Zustände in den Aspekten Energie und Aufenthaltswahrscheinlichkeit halbquantitativ zutreffend beschrieben werden. Der Aspekt Spin kann ohne Probleme als zusätzlicher Parameter eingeführt werden, um zwei Elektronen innerhalb eines Zustands unterscheidbar zu machen.

Bei der Modellierung mit dem Potentialtopf wird der Systemcharakter betont. Es handelt sich um einen Modellansatz, der zumindest potentiell universell anwendbar sowie relativ einfach handhabbar ist. Dem stehen Nachteile, die im Prozeß der Modellierung selbst liegen, gegenüber. Diese sind die eindimensionale Modellierung, eine weitgehende Vernachlässigung

der zwischenelektronischen Wechselwirkungen und ein Fehlen des Variationsprinzips. Die Nachteile wirken sich vor allem auf die Güte der erzielten Ergebnisse aus, deshalb werden nur qualitative und höchstens halbquantitative Aussagen angestrebt.

Bei der Auswahl der Anwendungen soll der Aspekt der Aufenthaltswahrscheinlichkeit betont werden, da er etwas originär Quantenphysikalisches und für die Schüler Neues ist. Energetische Aspekte sollen nicht im Vordergrund stehen, aber im angemessenen Rahmen berücksichtigt werden. Zur Erklärung vieler Phänomene reicht ein ungefährer Überblick über die Symmetrie der Ladungsverteilung, die ungefähre Lage der Minima und Maxima der elektronischen Ladungsdichte verbunden mit der Kenntnis der relativen energetischen Lage der Eigenzustände aus. Diese Informationen erhält man schon durch die Arbeit mit einfachen Rechteckpotentialtöpfen.

Der Potentialtopfansatz ist ein sehr einfacher Ansatz, dessen Einsatz in erster Linie didaktisch begründet ist. Er soll eine erste Orientierung über das Verhalten von gebundenen Elektronen ermöglichen und nicht den Anspruch erheben, alle Phänomene erklären zu können und genaue quantitative Vorhersagen von Daten zu ermöglichen. Die Notwendigkeit zum Umlernen auf andere Verfahren und Theorien bei einer weitergehenden Beschäftigung mit quantenmechanischen Phänomenen soll erkennbar sein, der Potentialtopfansatz selbst soll diesen weitergehenden Lernprozeß nicht behindern, sondern ihn schon vorbereitend strukturieren. Durch die starke Betonung der Vereinfachung wird deutlich, wo das Modell unzureichend ist, was es vernachlässigt und welche Erweiterungen möglich sind.

Eine Anwendung zur Modellierung von Atomen liegt vor (z. B. NIEDDERER 1984, 1990, 1992), die Modellierung bestimmter Farbstoffklassen ist ebenfalls seit längerem üblich (z. B. DORN /BADER 1986, S. 328f.). Als beispielhafte Anwendungen werden Moleküle und Festkörper ausgewählt (Beispiele: einfache zweiatomige Moleküle; Festkörper: Alkalimetalle). Moleküle sind interessant, um das Problem der chemischen Bindung zu erklären und um verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften mit der Kenntnis der elektronischen Eigenzustände zu erklären. Festkörper sind als Systeme mit einer sehr regelmäßigen Struktur interessant, die in der Größenordnung zwischen den Molekülen und makroskopischen Systemen liegen.

Mit dem Potentialtopfansatz soll versucht werden, diese Systeme einheitlich zu beschreiben, wobei die Grundlagen des Potentialtopfansatzes im Quantenphysikunterricht selbst geschaffen werden. Mit dem einfachen, einheitlichen Modell, das eher den Charakter eines Kalküls hat, kann das Verhalten von einzelnen Elektronen in verschiedensten Systemen untersucht werden. Es können Vorhersagen zu Eigenzuständen in stationären Systemen getroffen werden; wobei die zugehörigen Eigenfunktionen und Energieeigenwerte mithilfe einer Computersimulation gewonnen werden. Bei dem Modell steht nicht die unmittelbare Anschaulichkeit - wie bei dem Bohrschen Atommodell oder den "Hantel"modellen des

Chemieunterrichts - im Vordergrund, es besteht daher nicht die Gefahr, daß es aufgrund seiner hohen Anschaulichkeit für die Wirklichkeit genommen wird.

Bei der Modellierung von komplexen Mikrosystemen wie Molekülen oder Festkörperkristalliten mit einem Potentialtopf kommt der Diskussion der einschränkenden Annahmen (eindimensionaler Ansatz, Einelektronenansatz) besondere Bedeutung zu. Die Problematik eines eindimensionalen Ansatzes wird im Zusammenhang mit dem Potentialtopf in Kap. 2 behandelt, da sie sich für Moleküle und Festkörper gleichermaßen stellt. Probleme, die mit der vereinfachenden Beschreibung von Molekülen und Festkörperkristalliten durch einen Potentialtopf zusammenhängen, werden thematisch getrennt jeweils in den Kap. 3 und 4 bearbeitet. Die Darstellung verschiedener Näherungsmethoden dient dabei nicht nur zum Vergleich mit dem Potentialtopfansatz, sondern auch zur begründeten Auswahl der Parameter.

Ziele der Arbeit

Die didaktische Analyse und Aufbereitung von fachlichen Inhalten, die als Anwendung der Quantenphysik mit dem Potentialtopf behandelt werden können, ist das Hauptziel der Arbeit (Kap. 3 und 4). Es soll ein einheitliches Modell für mehrere Anwendungen verfolgt werden. An den konkreten Beispielen Moleküle und Festkörper soll die Entwicklung von Potentialtopf-Modellen gezeigt werden (3.2. und 4.2.). Dazu gehört die Diskussion zur Gewinnung der notwendigen Modell-Parameter, die möglichst einfach begründbar sein sollen. Die mit einem Computer durch eine numerische Lösung der Schrödingergleichung gewonnenen Ergebnisse der Modellierung werden dargestellt. Zur Interpretation von Phänomenen sollen die Ergebnisse in möglichst vielfältiger Weise genutzt werden.

In Abgrenzung dazu steht die Beschreibung der üblichen Ansätze zur Beschreibung von Molekülen und Festkörpern (Kap. 3.1. und 4.1.). Eine Einschätzung der Ergebnisse durch einen Vergleich mit experimentellen Daten und evtl. Ergebnissen anderer Modellansätze schließt diese beiden Kapitel jeweils ab.

In Kapitel 2 werden voneinander getrennt die fachlichen Grundlagen für den Potentialansatz und didaktische Überlegungen auf der Basis von Untersuchungen zum Schülervorverständnis dargestellt.

Zusammenfassend lassen sich die **Ziele dieser Arbeit** wie folgt darstellen:

- (1) Zunächst werden fachdidaktische Zielsetzungen und fachliche Grundlagen zum Potentialtopfansatz dargestellt (Kapitel 2). Dabei wird der Stand der Forschung berücksichtigt.
- (2) Als Vorbereitung werden für die Bereiche "Moleküle" und "Festkörper" verschiedene in den Fachwissenschaften Physik und Chemie sowie im Chemie- und Physikunterricht übliche Ansätze dargestellt und auf ihre Eignung als didaktisch begründete Modellansätze für gebundene Elektronen untersucht (Kapitel 3.1 und 4.1).

- (3) In den Hauptteilen der Kapitel 3 und 4 werden eigene tragfähige **vereinfachte Potentialtopfmodelle** in den Bereichen "Moleküle" und "Festkörper" entwickelt (Kapitel 3.2 und 4.2). Dabei werden im einzelnen folgende Arbeitsschritte durchgeführt:
- Die vereinfachenden Annahmen und die Parameter werden durch den Vergleich mit anderen Ansätzen abgesichert.
 - Die Mikrosysteme werden durch eindimensionale Rechteckpotentiale modelliert.
 - Für die Modellpotentiale werden die wichtigsten Eigenzustände für gebundene Elektronen durch eine numerische Lösung der Schrödingergleichung mit dem Computer bestimmt und graphisch dargestellt.
 - Die gewonnenen Ergebnisse der Modellierung werden zur Erklärung von Phänomenen genutzt.
 - Leistungen und Grenzen des entwickelten Potentialtopfmodells werden zusammenfassend diskutiert.

Dies geschieht unter folgenden Voraussetzungen und Annahmen (vgl. 1.1 "Begründung für den gewählten Ansatz") :

- Anwendungen sind auch im Quantenphysikunterricht notwendig.
- Die Erklärung von Phänomenen ist eine sinnvolle Art der Anwendung, die allerdings speziell in der Quantenphysik mit Problemen verbunden ist.
- Die Auswahl der Phänomene innerhalb der Themenbereiche Moleküle und Festkörper orientiert sich an der fachwissenschaftlichen Systematik, aber auch an den Ergebnissen von Schülervorverständnisuntersuchungen.
- Die Auswahl des Potentialtopfs als einheitlicher Modellansatz für gebundene Elektronen ist didaktisch begründet.

2. Fachlicher und didaktischer Rahmen für einen anwendungsorientierten Quantenphysikunterricht

Schwerpunkt der anwendungsorientierten Quantenphysik in der Schule soll die Behandlung gebundener Elektronen mit einem einheitlichen Modellansatz sein. Dieses Kapitel soll zunächst fachliche Grundlagen für die allgemeine Behandlung von Systemen mit Elektronen in stationären Zuständen bereitstellen, während fachliche Grundlagen zu speziellen Systemen mit gebundenen Elektronen bei den einzelnen Anwendungsgebieten dargestellt werden. Der didaktische Rahmen wird durch die Gesichtspunkte gebildet, die bei der Auswahl und Strukturierung der Inhalte maßgeblich waren.

2.1. Fachwissenschaftliche Grundlagen des Potentialtopfmodells

Der Potentialtopf ist ein universell anwendbarer und (bei der Verwendung von Rechnern) leicht handhabbarer Ansatz zur Behandlung von Systemen mit Elektronen in stationären Zuständen. Grundlage für die Arbeit mit diesem Ansatz ist die Schrödingergleichung für Elektronen, die ein anziehendes Potential erfahren. Deshalb wird in Abschnitt 2.1.1. kurz die Schrödingergleichung referiert. Der Potentialtopfansatz wird für ein Eielektronenproblem dargestellt (Abschnitt 2.1.2.), die wesentlichen Vereinfachungen dargestellt und problematisiert, die Leistungen für einfache, analytisch lösbare Potentiale werden gezeigt. Ergänzend zu der analytischen Lösungsmöglichkeit werden in 2.1.3. graphische und numerische Lösungsverfahren für die Schrödingergleichung vorgestellt, die für verschiedene Potentialverläufe anwendbar sind.

2.1.1. Zur quantenmechanischen Beschreibung von gebundenen Elektronen

Gebundene Elektronen sind solche in stationären Zuständen. Ihre Behandlung ist wesentlich einfacher als die von freien Elektronen, da keine zeitabhängigen Prozesse berücksichtigt werden müssen. Das Instrumentarium zur Beschreibung dieser Elektronen stellt die stationäre - also zeitunabhängige - Schrödingergleichung dar.

Historisch beschreibt die Schrödingergleichung das Verhalten der Elektronen ausgehend von einer Wellentheorie. "Schrödinger legte sich im Jahre 1925 die Frage vor, wie die Wellengleichung für die Elektronenstrahlung lauten müsse, wenn die Hypothese von de Broglie zutrifft. Er erriet, wie wir heute wissen, diese Gleichung im wesentlichen richtig und zog aus ihr eine ganze Reihe von Folgerungen, die mit der Erfahrung in Einklang waren. ... Selbstverständlich kann man die gesuchte Wellengleichung für die Elektronenstrahlung nicht aus der Beziehung von de Broglie ableiten. ... Man muß nur umgekehrt fordern, daß die de-Broglie-Beziehung aus der gesuchten grundlegenden Wellengleichung folgt." (DÖRING I, 1973, S. 343)

Das Erraten der richtigen Gleichung ist allerdings nicht ganz so willkürlich, wie es diese Formulierung nahelegt. Formal entspricht sie so weitgehend wie möglich der klassischen Wellengleichung, da ihre Ergebnisse zur Deutung der experimentellen Erfahrung herangezogen werden sollen, die in dieser historischen Phase durch den Dualismus geprägt ist. Angestrebt wurde eine Theorie, die Wellen- und Teilchenaspekte vereinigt und eine einheitliche Darstellung der Quantenobjekte erlaubt. Der Anfang war durch die de-Broglie-Beziehung gegeben. Damit lag der Rahmen fest, in dem die Theorie von Schrödinger in einem kreativen Prozeß entworfen wurde. Die nach ihm benannte Gleichung ist das Zentrum dieser Theorie, sie steht aber nicht isoliert da.

Im Folgenden soll versucht werden, diesen Rahmen in Anlehnung an die Darstellung bei Haken und Wolf (HAKEN, WOLF 1983, S. 117ff.) etwas zu verdeutlichen.

Die Beziehung

$$(1) \quad E = h \cdot f \quad \text{oder} \quad E = \hbar \omega$$

verknüpft die Frequenz einer Welle mit der Energie. Die de-Broglie-Beziehung

$$(2) \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad \text{oder} \quad p = \hbar \cdot k$$

verknüpft die Wellenlänge des Quantenobjekts mit dem Impuls. Mit beiden Beziehungen werden Verbindungen zwischen Wellengrößen (Wellenlänge und Frequenz) und Partikelgrößen (Impuls und Energie) möglich. Eine umfassende Theorie zur Beschreibung von Quantenobjekten muß beide Gleichungen beinhalten.

Klassisch ist der Impuls p mit der Energie E über

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

verknüpft. Unter Berücksichtigung der de-Broglie-Beziehung (2) erhält man

$$(3) \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Setzt man (1) und (3) gleich, so erhält man

$$(4) \quad \hbar \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Die gesuchte Gleichung muß diese Beziehung erfüllen, wenn geeignete Lösungsfunktionen benutzt werden.

Das läßt sich zunächst für ein freies Teilchen zeigen, das sich nur in einer Dimension bewegen kann. Für dieses Problem lautet die Schrödingergleichung

$$(5) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = i\hbar \frac{d\psi}{dt}$$

Benutzt man als Lösungsfunktion

$$y(x,t) = A \cos (kx - \omega t)$$

oder in komplexer Form

$$(6) \quad \psi(x,t) = A_0 \cdot e^{i(kx - \omega t)}$$

so wird die Beziehung (4) erfüllt. Der rechte Term von Gleichung (4) resultiert aus der Ableitung der y -Funktion nach der Zeit, der linke aus der Ableitung nach dem Ort. Bei einer Erweiterung auf drei Dimensionen wird (5) zu

$$(5a) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

oder mit dem Laplace-Operator Δ

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

zu der Schrödingergleichung für ein freies Elektron in drei Dimensionen

$$(5b) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Die Lösungsfunktion (6) wird zu

$$(6a) \quad \psi(r, t) = A_0 \cdot e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)}$$

Die Gleichung (5) bzw. (5b) zusammen mit der Lösungsfunktion (6) bzw. (6a) kann als sinnvoll für die Beschreibung eines freien Teilchens gelten, da die de-Broglie-Beziehung (2) und die Gleichung (1) mit ihr vereinbar sind. Über die physikalische Bedeutung der y -Funktionswerte, erlaubte Energien bzw. Impulse ist damit noch nichts ausgesagt. Auch muß geklärt werden, ob die Schrödingergleichung nur für freie oder für alle (auch die gebundenen) Elektronen gilt.

Gebundene Elektronen halten sich nicht in einem kräftefreien Raum auf, sie erfahren ein Potential V . Für ein gebundenes Elektron muß das Potential in einem eingeschränkten Raumbereich niedriger sein als in der Umgebung. Bezieht man dieses ortsabhängige Potential $V(r)$ als potentielle Energie in die Schrödingergleichung mit ein, so erhält man

$$(7) \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right) \psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t)$$

wobei der Ausdruck

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) = H$$

als Hamiltonoperator H bezeichnet wird. Der Hamiltonoperator ist ein Operator für die Gesamtenergie, den man sich formal aus einem Operator für die kinetische Energie und dem Operator für die potentielle Energie zusammengesetzt denken kann. In der obigen Form ist die Gleichung auch für inhomogene, ortsabhängige Potentiale anwendbar.

Die experimentelle Erfahrung widerspricht nicht der Anwendung für inhomogene Potentiale; es hat sich bewährt, sie auch dort als gültig anzunehmen. Die Begriffe kinetische und potentielle Energie sind im Rahmen der Quantenphysik etwas schwierig, da sie durch die klassische Physik geprägt sind. Hier taucht aber nur die Gesamtenergie als Observable und somit meßbare Größe (zumindest die Energiedifferenz ist meßbar) auf, während kinetische und

potentielle Energie als Teile des Energieoperators nur zur Berechnung der Energieeigenwerte dienen.

Sofern das Potential nicht zeitabhängig ist, kann man eine Separation in einen zeitabhängigen und einen ortsabhängigen Teil durchführen. In einem stabilen System sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeit und die Energie der Elektronen zumindest näherungsweise nicht mehr von der Zeit abhängig.³ Zur Durchführung der Separation läßt sich die Lösungsfunktion (6a) schreiben als

$$\psi(r, t) = e^{-i\omega t} \cdot \psi(r) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \cdot \psi(r)$$

Setzt man die Lösungsfunktion in dieser Form in (7) ein und dividiert durch den Faktor $e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$ so erhält man die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$(8) \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right) \cdot \psi(r) = E \cdot \psi(r)$$

oder in Kurzform

$$(8a) \quad H \cdot \psi(r) = E \cdot \psi(r)$$

als Basis für die Beschreibung von gebundenen Elektronen: Der Hamiltonoperator H als Operator für die Energie angewandt auf die y-Funktion ergibt als meßbare Observable den Energieeigenwert E multipliziert mit der y-Funktion. Nur bestimmte y-Funktionen - die Eigenfunktionen - in Kombination mit bestimmten Energien E - den Energieeigenwerten - genügen der Schrödingergleichung. Kriterien für sinnvolle y-Funktionen lassen sich größtenteils durch physikalische Argumente finden.

Die y-Funktion selbst ist keiner Observablen zugeordnet, ihr kommt gewissermaßen keine eigene physikalische Realität zu. Durch die Anwendung des Ortsoperators auf die y-Funktion erhält man den Erwartungswert des Ortes: Für jedes r muß das Quadrat der y-Funktion gebildet werden. y^2 wird als Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron definiert. Aus einer physikalisch sinnvollen Verteilung von $y^2(r)$ folgen die Randbedingungen für eine sinnvolle y-Funktion, die als Eigenfunktion bezeichnet werden kann.

Für gebundene Elektronen ist es sinnvoll, die Gesamtaufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons für den betrachteten Raum als 1 anzunehmen. Auch wenn der untersuchte Raumausschnitt größer gewählt wird, darf das Integral über $y^2(r)$ den Wert 1 nicht überschreiten, die y-Funktion muß normierbar sein. Um normierbar zu sein, muß die Funktion also quadratintegabel sein. Die y-Funktion muß deshalb stetig sein und für $\pm\infty$ gegen Null gehen.

³Für real existierende Moleküle kann die Zeitunabhängigkeit des Potentials nur in erster Näherung angenommen werden. Bei $T > 0K$ treten schon durch Schwingungen und Rotationen des Kerngerüsts sowie durch Translationen der Moleküle Potentialschwankungen auf, die durch diese Näherung nicht berücksichtigt werden. Hinzu kommen die durch Kernbewegungen verursachte Schwankungen der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der anderen Elektronen. Alle diese Einflüsse beeinflussen das Potential zeitabhängig. In erster Näherung werden die Kernbewegungen und von ihr hervorgerufene Effekte vernachlässigt.

Die verschiedenen Zustände sollen orthogonal sein, d.h. das Integral über das Produkt zweier verschiedener erlaubter y -Funktionen muß für den gesamten Raum Null ergeben. Mit dieser Bedingung kann die Zahl der möglichen Eigenfunktionen eingeschränkt werden, da - bei Beachtung der Normierung - jede Linearkombination von Eigenfunktionen wieder eine Lösungsfunktion der Schrödingergleichung ergibt. Durch die Orthogonalität erreicht man, daß die Eigenfunktionen einen Satz voneinander linear unabhängiger Lösungsfunktionen der Schrödingergleichung bilden.

Nur Funktionen, die der stationären Schrödingergleichung und den Randbedingungen genügen, sind Eigenfunktionen für gebundene Elektronen in stabilen Systemen.

2.1.2. Potentialtopfansatz als einfache Einelektronennäherung

Der Potentialtopfansatz ist ein einfacher quantenmechanischer Ansatz, um Lösungen der stationären Schrödingergleichung für Systeme mit gebundenen Elektronen zu finden. Er beschränkt sich auf zeitunabhängige, stationäre Zustände, wie man sie in stabilen Systemen vorfindet. Zeitabhängige Prozesse - also Änderungen von Zuständen als Funktion der Zeit - lassen sich nicht beschreiben (Beispiele für solche Prozesse: chemische Reaktionen, elektrische Leitungsvorgänge). Es lassen sich höchstens Aussagen über End- und Anfangszustand eines Prozesses machen.

Der Potentialtopfansatz findet sich in vielen Büchern zu Atomphysik, um eine Einführung in die quantenmechanische Behandlung gebundener Elektronen zu geben und um die Bedeutung der Randbedingungen für das Auffinden von möglichen Lösungsfunktionen für die Schrödingergleichung (Eigenfunktionen) zu zeigen (beispielsweise in: SCHPOLSKI 1957, S. 391 ff.; HAKEN, WOLFF 1983, S.113 ff., BETHGE, GRUBER 1990, S. 137 ff.). Für verschiedene Potentiale (Kasten mit unendlich hohen Wänden, Kasten mit endlich hohen Wänden, Parabelpotential) werden analytisch Energieeigenwerte aus erlaubten Eigenfunktionen berechnet. Ein Bezug zu realen Systemen wird explizit nur für das Parabelpotential hergestellt, das ein harmonisch schwingendes System charakterisiert. Als harmonisch schwingendes System kann näherungsweise ein homonukleares zweiatomiges Molekül (H_2 , O_2 , etc.) aufgefaßt werden. Die Schwingungsbanden im IR-Spektrum können so gedeutet werden. Der Potentialtopf mit endlich hohen, unendlich dicken Wänden (Potentialgrube) wird z.B. bei Schpolski (SCHPOLSKI 1953, S. 395) als Modellsystem für Elektronen im Innern eines Metalls eingeführt, um das Fermi-niveau und daraus folgende Phänomene qualitativ zu erklären. Erst bei endlich dicken Wänden wird der Bezug zu experimentellen Daten (Austrittsströme verschiedener Metalle bei unterschiedlichen Spannungen) hergestellt, der sich allerdings nicht auf die Energieeigenwerte und Eigenfunktionen, sondern auf den Tunneleffekt stützt.

Der Potentialtopfansatz ist eine Einelektronennäherung, mit dem das Verhalten eines einzelnen Elektrons in einem gegebenen Potential untersucht wird. Sämtliche Einflüsse, die Atomkerne und andere Elektronen auf das zu untersuchende Elektron ausüben, werden durch

das Gesamtpotential $V(r)$ ausgedrückt. Bei einem System mit gebundenen Elektronen ist das Potential in dem Anziehungsbereich der Atomkerne niedrig und erhöht sich, wenn man sich weiter von den Atomkernen entfernt, so daß der Raum, in dem sich Elektronen aufhalten können, durch ein Potential beschränkt wird. Die graphische Darstellung des Potentialverlaufs zeigt die Form eines "Topfes", mit einem Minimum über einen mehr oder weniger ausgedehnten Bereich in der Mitte und einem relativ steil ansteigenden Potential an den Topfwänden .

Wenn mehrere Elektronen vorhanden sind, wird das Problem weiterhin als Einteilchennäherung behandelt. Man setzt voraus, daß alle Elektronen voneinander unabhängig sind, so können die aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeit jedes einzelnen Elektrons resultierenden Coulombpotentiale in das Gesamtpotential mit hineingerechnet werden. Dabei wird vernachlässigt, daß durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des n -ten Elektrons die Aufenthaltswahrscheinlichkeit aller anderen $n-1$ Elektronen beeinflußt wird. Dies grenzt eine einfache Einteilchennäherung von allen self-consistent-field Methoden ab, bei denen die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elektronen eine zentrale Rolle bei der Suche nach dem energetisch günstigsten Gesamtzustand spielen. Die Elektronen werden - in Analogie zur Thermodynamik - als ideales Elektronengas aufgefaßt ⁴, um zu unterstreichen, daß es sich um voneinander unabhängige Objekte handelt. Alle Elektronen "sehen" näherungsweise das gleiche Potential, so daß ein Lösungsverfahren für ein Einteilchenpotential angewandt werden kann, auch wenn sich mehrere Elektronen in dem System befinden. Dies beinhaltet, daß die Summe der Wechselwirkungen des n -ten Elektrons mit allen $n-1$ Elektronen für jedes der n -Elektronen vergleichbar ist. Soweit es die Coulombanteile der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen betrifft, ist die Näherung relativ unproblematisch für zwei Elektronen, die sich nur im Spin unterscheiden (Bindungselektronenpaar in einer chemischen Bindung) sowie für Systeme mit relativ vielen Elektronen (p-Elektronensysteme bei Farbstoffen, Metalle). Problematisch ist sie bei wenigen Elektronen in verschiedenen Zuständen (kompliziertere Atome, Beschreibung von Molekülen mit s-Elektronen in verschiedenen Zuständen oder von s- und p-Elektronen nebeneinander).

Für einfache Potentiale ist das Problem analytisch lösbar. ⁵ Der einfachste Fall ist ein eindimensionaler Potentialtopf der Länge L mit unendlich hohen Wänden, bei dem das Potential im Innern konstant als Null gesetzt wird. Die Randbedingungen der Stetigkeit und der Normierbarkeit sind erfüllt, wenn die y -Funktion für $x = 0$ und $x = L$ den Wert Null annimmt. Das Problem ist nun in Analogie zu stehenden mechanischen (Seil-)Wellen lösbar. Die

⁴s. dazu S.L. ALTMANN (1970): Band Theory of Metals - The Elements; Pergamon Press, Oxford, S. 42

⁵ Zum Verfahren und zu den Ergebnissen der analytischen Behandlung von Elektronen in verschiedenen Potentialen sei auf die Literatur verwiesen. Dies soll nur insofern Inhalt der vorliegenden Arbeit sein, wie es zum Verständnis der numerischen Verfahren von Bedeutung ist.

Lösungen findet man in vielen Lehrbüchern zur Quantenphysik, zur physikalischen Chemie etc. (SCHPOLSKI 1957, S.391ff.), (SCHMIDTKE 1987, S.45ff.), (HAKEN, WOLFF 1983, S.113 ff.). Nach dem gleichen Schema lassen sich das Teilchen im dreidimensionalen Kasten mit unendlich hohen Wänden (BARROWS 1983, S.52 ff.) und das Teilchen in einem zum Ring geschlossenen "eindimensionalen" Potential behandeln (HEILBRONNER / BOCK 1978).

Mit einem derart einfachen Modell für ein System mit gebundenen Elektronen läßt sich schon folgendes erkennen:

- Es sind nur bestimmte Zustände - die Eigenzustände - erlaubt, die sich durch eine Eigenfunktion und diskrete Energieeigenwerte kennzeichnen lassen.
- Die Eigenfunktion kann benutzt werden, um die zeitunabhängige Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen innerhalb des Systems zu bestimmen, indem man das Quadrat $y^2(x)$ bildet.
- Der tiefste mögliche Energieeigenwert (der Grundzustand) ist immer größer als Null (wenn das Potential innerhalb des "Topfes" Null gesetzt wurde), da ein Zustand mit der Quantenzahl $n = 0$ gegen die Normierungsbedingung verstoßen würde; Ausnahme: zyklische Systeme.
- Die Zustandsdichte $n(E)$ nimmt mit der Systemgröße zu.

Der Potentialkasten als einfachstes, quantenmechanisches System mit gebundenen Elektronen zeigt schon gut, wie die Beschreibung durch einen mathematischen Formalismus (Schrödingergleichung und deren Lösung unter Beachtung der Randbedingungen) auf wesentliche Ideen des Quantenkonzepts (diskrete Eigenwerte, Aufenthaltswahrscheinlichkeit) abgestimmt werden kann. Insbesondere die Abhängigkeit der Energieeigenwerte von der Systemgröße und deren Entartung bei dreidimensionalen Systemen läßt sich auch bei dieser sehr groben Modellierung mit unendlich hohen Potentialwänden schon gut erkennen.

Der entscheidende Nachteil ist sicherlich der mangelnde Bezug zu realen Systemen: es ist eine sehr grobe Näherung, unendlich hohe Potentialsprünge anzunehmen! Reale Systeme lassen sich nicht realistisch mit dem Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden modellieren. Ein System mit unendlich hohen Wänden würde unendlich viele Eigenzustände mit unendlich vielen Energieeigenwerten aufweisen, so daß bei jeder möglichen Energiezufuhr nur eine Anregung, aber keine Ionisierung erfolgt. Jedes reale System kann aber durch eine endliche Energiezufuhr ionisiert werden.

Man erhält eher qualitative Information über die Existenz von Energieeigenwerten und ihre relative Lage, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen $y^2(r)$ kann hauptsächlich über die Zahl und Lage der Knoten beurteilt werden. Man erhält nur beschränkte Informationen über die räumliche Ausbreitung der Elektronen innerhalb des Systems, da es nur ein "drinnen" und "draußen" gibt und nicht die für Systeme der atomaren Größenordnung typische, etwas diffuse Randzone mit geringer werdender Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen.

Durch die Unstetigkeit des Potentials scheiden von vornherein alle Lösungsfunktionen aus, die an dieser Stelle ungleich Null sind.

Die Modellierung eines Systems durch einen Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden hat sich bei der Modellierung linearer Farbstoffmoleküle bewährt (FÖRSTERLING, KUHN 1983, 93ff.), um an einem einfachen Beispiel die Konsequenzen der Schrödingergleichung für ein Quantensystem zu zeigen. Bei diesen Molekülen liegt eine mehr oder weniger große Anzahl von p-Elektronen vor, die näherungsweise als wechselwirkungsfrei betrachtet werden, so daß eine Einteilchennäherung zur Lösung der Schrödingergleichung benutzt werden kann. Die Modellierung durch einen Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden und die analytische Lösung des Problems ergibt stationäre Zustände, die alleine von der Systemgröße und der Zahl der vorhandenen p-Elektronen bestimmt sind. Hier kann ein direkter Bezug zu experimentellen Daten hergestellt werden, indem die Absorptionsspektren aus der Lage der Energieniveaus erklärt werden. Für Probleme dieser Art und auch in Teilen der Festkörperphysik hat sich der Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden bewährt. (s. dazu auch Kapitel 4.2.2.)

Bei der Modellierung einzelner Atome oder kleinerer Moleküle durch einen Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden lassen sich eher qualitative und halbquantitative Aussagen treffen zur Existenz diskreter Energieniveaus und zu ihrer Verknüpfung mit den Eigenfunktionen (z.B. in der Art: Je mehr Knoten die Eigenfunktion hat, desto höher wird die Energie - oder - je größer das System wird, desto niedriger wird die Energie und desto dichter liegen die Eigenwerte beieinander.)

Eine stärkere Annäherung an reale Systeme erlauben endlich hohe Wände des Potentialtopfs. Hier soll nur kurz auf die analytischen Lösungsverfahren für spezielle Potentiale eingegangen werden, die für einfache Potentialverläufe geschlossene Lösungen ermöglichen. Insbesondere der quantenmechanische harmonische Oszillator wird oft als Beispiel für ein eindimensionales System mit einfachem, ortsabhängigem Potential behandelt (SCHPOLSKI; BETHGE, GRUBER). Das Prinzip soll hier am Beispiel des Stufenpotentials (Potentialtopf mit geraden, endlich hohen Wänden) charakterisiert werden, um den Bezug zu numerischen Lösungsverfahren herzustellen.

Die Herangehensweise ist ähnlich wie bei dem Problem eines Elektrons, das auf eine Potentialschwelle trifft und mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit reflektiert oder durchgelassen wird (Tunneleffekt). Das auf eine Potentialschwelle treffende Elektron wird z.B. bei Schpolski (SCHPOLSKI 1953, S.375 ff.) und Bethge / Gruber (BETHGE, GRUBER 1990, S.138 ff.) in Analogie zur Wellenoptik (Lichtwelle trifft auf ein brechendes Medium) behandelt. Der Lösungsweg läßt sich wie folgt charakterisieren: "Wir stellen die Schrödingergleichung einzeln für das Gebiet I (mit dem Potential $V=0/H.C.$) und für das Gebiet II (mit dem Potential $V=V_0/H.C.$) auf und suchen die Lösungen in beiden Fällen, d.h. die Funktionen y_1 und y_2 . Da die Funktion y im ganzen Raum stetig sein muß, fordern wir, daß an der Grenze der Gebiete, an der der Potentialsprung stattfindet, die Funktionen y_1 und y_2 einander gleich werden. Wie

weiter gezeigt wird, muß an der Grenze beider Gebiete nicht nur die Funktion y selbst, sondern auch ihre erste Ableitung stetig sein." (SCHPOLSKI 1953, S.375)

In Analogie zur Wellengleichung und deren Lösungsfunktion für optische Wellen wird die Lösungsfunktion für die Schrödingergleichung gesucht. Die Analogie geht auf die de Broglie-Beziehung (2) zurück:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

oder mit der Wellenzahl k $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

$$p = \frac{h \cdot k}{2\pi}$$

Die de-Broglie-Beziehung wird mit der klassischen Beziehung

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

verknüpft, so daß für die Wellenzahl eines Elektrons folgt

$$k^2 = \frac{8\pi^2 m \cdot E}{h^2} \quad \text{oder} \quad k^2 = \frac{2m \cdot E}{\hbar^2}$$

Die Wellenzahl k charakterisiert die Lösungsfunktion $y(x)$:

$$\psi(x) = A_0 \sin(kx)$$

Diese Beziehung für die Wellenzahl k gilt für freie Elektronen, die nur kinetische Energie aufweisen. Um für gebundene Elektronen anwendbar zu sein, wird die Energie E gleichgesetzt mit dem Term der Schrödingergleichung, der als kinetische Energie interpretiert werden könnte, wenn man die Gesamtenergie E formal als Summe von potentieller Energie V und kinetischer Energie E auffaßt. Man hat auf diesem Wege eine Bestimmungsgleichung für die Lösungsfunktion der Schrödingergleichung gefunden, die die Wellenzahl der Wellenfunktion in Abhängigkeit von der Gesamtenergie und dem Potential angibt:

$$(9) \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r))$$

Die Gleichung (9) legt zusammen mit den Randbedingungen der Stetigkeit und Normierbarkeit die Lösungsfunktion fest. Zunächst wird durch eine formale Analogie zur Wellenoptik eine ganze Schar von Lösungsfunktionen mit beliebiger Wellenzahl vorgegeben. Durch die Quantenphysik werden einerseits die Randbedingungen zur Auswahl möglicher Eigenfunktionen gesetzt und andererseits die Interpretation der Eigenfunktion und der Energieeigenwerte ermöglicht.

Angewandt auf die Potentialschwelle oder den Potentialkasten endlicher Tiefe bedeutet das, daß für jeden Bereich homogenen Potentials getrennt die Lösungsfunktionen mit unterschiedlichen, potentialabhängigen Wellenzahlen zu einer bestimmten Energie E gemäß (9) bestimmt wird. Eine Eigenfunktion (zusammengesetzt aus mehreren Teilfunktionen) liegt dann

vor, wenn die Gesamtfunktion normierbar ist (also für $r \rightarrow \infty$ gegen Null geht) sowie die Eigenfunktion in jedem Punkt stetig und stetig differenzierbar ist.

In Analogie zur Wellenoptik kann die Wirkung des Potentials als die eines brechenden Mediums mit dem Brechungsindex n für die Elektronenwellen aufgefaßt werden:

$$1 - \frac{V(r)}{E} = n^2$$

Bei einem positiven n^2 wäre die Wellenzahl kleiner als im potentialfreien Raum, bei einem negativen n^2 wird der Brechungsindex imaginär und der Funktionsverlauf exponentiell wachsend oder abnehmend. Physikalisch sinnvoll (weil normierbar) sind nur solche Funktionen, deren Funktionswert für $r \rightarrow \infty$ auf Null zurückgeht. Damit gehen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten bei den Eigenzuständen des gebundenen Elektrons im klassisch verbotenen Gebiet exponentiell auf Null zurück. Eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im klassisch verbotenen Bereich ist physikalisch sinnvoll, da sie den Tunneleffekt erklärt.

2.1.3. Graphisches bzw. numerisches Lösungsverfahren für die Schrödinger-gleichung

Ein einfaches graphisches bzw. numerisches Verfahren zur Lösung der Schrödinger-gleichung für Eielektronenprobleme ergänzt die vorgestellten analytischen Verfahren mit geschlossenen Lösungen für Stufenpotentiale. Die Bereiche konstanten Potentials erstrecken sich beim analytischen Verfahren über Abstände, die im Bereich einer Wellenlänge der Eigenfunktionen liegen. Die geschlossene Lösung benutzt explizit die Wellenlänge (oder gleichbedeutend die Wellenzahl), die aus der Schrödinger-gleichung für jeden Raumbereich konstanten Potentials ermittelt wird. Wählt man die Bereiche konstanten Potentials sehr kurz, treten zumindest begriffliche Schwierigkeiten auf, da die Wellenlänge oder Wellenzahl schwer zu definieren ist. Für eine realitätsnähere Modellierung wäre es aber wünschenswert, sich stetig ändernde Potentiale vorgeben zu können. Für solche Probleme existieren nur noch in Ausnahmefällen geschlossene Lösungen der Schrödinger-gleichung.⁶

Mit einem numerischen Verfahren kann selbst bei genau bekanntem Potentialverlauf grundsätzlich nur eine Näherungslösung ermittelt werden.⁷ Die Schrödinger-gleichung wird als Rechenvorschrift benutzt, um bei bekannter Energie E und einem bekannten Potentialverlauf $V(r)$ mögliche Lösungsfunktionen $y(r)$ zu gewinnen. Aus der Menge der möglichen Lösungsfunktionen werden durch die Randbedingungen Eigenfunktionen herausgesucht, deren Energie dem Energieeigenwert entspricht. Die Umsetzung der Schrödinger-gleichung in eine

⁶ Schwingungsprobleme wie beim quantenmechanischen harmonischen Oszillator lassen sich geschlossen lösen, da auch in dieser Größenordnung das lineare Kraftgesetz als gültig angenommen werden kann.

⁷ Selbst wenn man annimmt, daß das Potentials genau bekannt ist, lassen sich nur Näherungslösungen angeben, während bei den geschlossen lösbaren Problemen bei genau bekanntem Potential genaue Eigenwerte und Eigenfunktionen ermittelt werden können.

Rechenvorschrift braucht bei den numerischen Verfahren nicht mehr so stark die Analogie zur stehenden Seilwelle aufgreifen wie die analytischen Verfahren und umgeht so zumindest einige begriffliche Schwierigkeiten.

Betrachtet man die stationäre Schrödingergleichung (8) rein formal, so verbindet sie die 2. Ableitung der y -Funktion mit der y -Funktion selbst. Für jedes x genügt die zweite Ableitung (Änderung der Steigung = Krümmung) der y -Funktion der Gleichung:

$$(10) \quad -\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) \cdot \psi(r)$$

Damit lassen sich Aussagen über den lokalen Verlauf der Lösungsfunktion in Abhängigkeit von der Gesamtenergie E , dem lokalen Potential V und dem lokalen Funktionswert $y(r)$ gewinnen. Zur Erläuterung der Beziehung (10) wird oft auf Analogien zur klassische Wellengleichung hingewiesen. Im Rahmen der Numerik kann man die Analogien auf die Krümmung beschränken (BETHGE, GRUBER 1990, S.143; NIEDDERER 1990) und auf die lokale Wellenzahl (KOONIN 1986, S.60) oder auf die lokale Wellenlänge (NIEDDERER 1983, NUFFIELD 1971) verzichten.

Zur Abhängigkeit von E :

Je höher die Energie ist, desto höher wird der Wert der zweiten Ableitung, die Krümmung nimmt überall zu. Damit nimmt auch die Zahl der Knoten zu, die einzelnen Energieeigenwerte der n Zustände unterscheiden sich jeweils um eine Knotenzahl.

Zur Abhängigkeit von V :

Ist $V < E$, so weisen der Funktionswert $y(x)$ und die zweite Ableitung entgegengesetzte Vorzeichen auf, d.h. die y -Funktion ist zur Achse hin gekrümmt (wie es das Kennzeichen einer Sinus- oder Cosinusfunktion ist). Diese Gebiete sind auch klassisch erlaubte Gebiete für das Elektron. Bei $V > E$ weisen der Funktionswert $y(x)$ und seine zweite Ableitung das gleiche Vorzeichen auf, so daß die Kurve von der Achse weg gekrümmt ist (wie es das Kennzeichen einer e -Funktion ist). Klassisch wäre dies Gebiet für Elektronen verboten.

Zur Abhängigkeit von y :

Durch die Proportionalität zu $y(x)$ wird die Krümmung umso stärker, je größer y wird. Bei $V < E$ wird die Kurve bei hohen y -Werten wieder stärker zur Achse hin gekrümmt ($>$ Sinus, Cosinus), bei $V > E$ wird die Krümmung von der Achse weg bei hohen y -Werte noch stärker (exponentielles Wachstum der y -Funktion).

Diese qualitativen Aussagen über den Verlauf der Lösungsfunktion sind als Vorgaben umsetzbar in ein numerisches Verfahren. Ein Startwert für $y(x_{\text{start}}) = 0$ wird vorgegeben, für dieses y wird die Krümmung berechnet, mit der die Kurve weitergezeichnet werden muß. Durch die vorgegebene Schrittweite wird die Kurve mit const. Krümmung von (x_{start}) bis $(x_{\text{start}} + Dx)$ weitergezeichnet. Der resultierende y -Wert wird als neuer Startwert für die Berechnung der Krümmung genommen und die y -Funktion wird step-by-step weitergezeichnet.

In dieser einfachen Form kann eine nicht skalierte y -Funktion auch mit Modellbildungssystemen - wie STELLA oder Mobile - für analytisch vorgegebene Potentiale konstruiert werden. Das Verfahren wird allerdings sehr viel aufwendiger, wenn die Normierung und eine automatische Eigenwertsuche vom Rechner übernommen werden sollen.

Die Normierungsbedingung

$$\sum_x \psi^2(x) = 1$$

setzt die Skalierung der y -Achse, die erst nach der Berechnung der y -Funktion erfolgt. Der Nullpunkt der Energie kann zunächst willkürlich gesetzt werden, da nur die Differenz $E-V$ in die Berechnung mit eingeht.

Eine sinnvolle Lösung liegt nur dann vor, wenn die Randbedingungen erfüllt sind. Durch die Forderung der Normierbarkeit scheidet alle Lösungen aus, deren Energiewert größer ist als die Potentialwerte $V(x=\pm\infty)$. Das Teilchen würde in diesem Fall durch eine harmonische Funktion $y(x)$ für ein freies Teilchen beschrieben werden, daß nicht mehr gebunden ist. Die Funktion wäre nicht mehr quadratisch integrierbar. Für Energiewerte, die kleiner sind als die Potentialwerte $V(x=\pm\infty)$, kann die Lösung im klassisch verbotenen Bereich in Spezialfällen gegen Null konvergieren oder im Regelfall gegen $\pm\infty$ ansteigen. Quadratisch integrierbar sind nur die gegen Null konvergierenden Lösungen, so daß nur sie als Eigenfunktionen bezeichnet werden können.

Bei der Umsetzung in ein Rechnerprogramm kann neben der Normierungsbedingung auch auf die Stetigkeitsbedingung zurückgegriffen werden.⁸ Greift man auf die Normierungsbedingung zurück, so scheidet alle Lösungen aus, die bei $x_{\min} = -\infty$ und $x_{\max} = +\infty$ ungleich Null sind.⁹

Wäre in diesem Bereich die Funktion $y(x) > 0$, würde sie sehr schnell gegen $\pm\infty$ wachsen und nicht quadratintegrierbar sein. Physikalisch ist diese Randbedingung unmittelbar einsichtig, da gebundene Elektronen innerhalb eines eingegrenzten Gebiets lokalisiert sind.

Eine Umsetzung in ein Programm kann von dem Punkt x_{\min} ausgehend die y -Werte punktweise fortschreitend bis x_{\max} berechnen. Liefert entweder die Integration von y^2 über x verschwindende Werte für den Bereich, in dem $E > V$ bzw. geht die y -Funktion für x_{\max} gegen $\pm\infty$, so liegt keine Eigenfunktion vor. Diese Bedingung für eine Eigenfunktion ist etwas problematisch bei der Umsetzung in ein Programm, da für die Skalierung der y -Achse eine Normierung nötig ist, für die über das Quadrat der y -Werte integriert werden muß. Eine Integration über y -Werte, die gegen ∞ laufen, führt zu erheblichen numerischen Problemen. Mit einem entsprechenden Rechnerprogramm dürften deshalb nur y -Funktionen gezeichnet

⁸ Auf die Normierungsbedingung greifen das Nuffield- Curriculum (NUFFIELD 1971) und Niedderer (NIEDDERER 1983) für die Umsetzung in ein Programm sowie Bethge / Gruber (BETHGE / GRUBER 1990) zur qualitativen Diskussion von Lösungen der Schrödingergleichung zurück.

⁹ Selbstverständlich muß diese Aussage durch sinnvolle Werte sowohl für $x_{\min} = -\infty$ $x_{\max} = +\infty$ als auch für $\psi(x) = 0$ angenähert werden.

werden, die normierbare Eigenfunktionen sind. Andere Funktionen können nur ohne Skalierung der y-Achse dargestellt werden.

Aufgrund dieser Probleme schlägt Koonin vor, (KONIN 1986, S. 60) bei einem Programm zur automatischen Eigenwertsuche auf die leichter handhabbare Bedingung der Stetigkeit sowohl der Funktion selbst als auch ihrer 1. Ableitung zurückzugreifen. Die y-Funktion wird gleichzeitig von x_{\min} ausgehend zu größeren x-Werten ($y>$) und von x_{\max} ausgehend zu kleineren x-Werten ($y<$) hin konstruiert. Durch eine geeignete Normierung sind beide Funktionswerte ($y>$ und $y<$) gleich groß. Eine Eigenfunktion liegt vor, wenn die beiden Funktionen glatt ineinander übergehen, also deren 1. Ableitung nach dem Ort identisch ist.

Beide Verfahren liefern im Endeffekt brauchbare Ergebnisse, nur ist die Eigenwertsuche mit dem ersten Verfahren physikalisch einsichtiger: Ein Eigenzustand des gebundenen Elektrons kann nur dann vorliegen, wenn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb des Systems maximal ist, Zustände mit einer gegen unendlich wachsenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Systems sind nicht sinnvoll. Gegen eine solche Abbruchbedingung spricht, daß sie mit dem Rechner nicht so leicht handhabbar ist wie die zweite: Eine Funktion, die gegen unendlich strebt, ist nicht mehr normierbar und somit schlecht oder gar nicht zu zeichnen, wenn die Normierung vom Programm übernommen wird (was sinnvoll ist). Berücksichtigt man Vor- und Nachteile der Abbruchbedingungen, so schließen sich eine physikalisch unmittelbar einsichtige Abbruchbedingung und eine numerisch leicht handhabbare Abbruchbedingung gegenseitig aus.

Zusammenfassung:

Das numerische Verfahren bestimmt nur Näherungslösungen der Schrödingergleichung und benötigt nicht - wie bei analytischen Lösungsverfahren - die Angabe von Kenngrößen der Lösungsfunktionen wie die Wellenlänge oder Wellenzahl.¹⁰ Die Näherungslösung wird gewonnen, indem die Schrödingergleichung als eine Anweisung zur abschnittsweisen Konstruktion einer Lösungsfunktion benützt wird. Für die Konstruktion der y-Funktion ist die Krümmung zentral, sinnvolle Lösungen müssen durch physikalisch begründete Randbedingungen ausgewählt werden. Die Näherungslösung wird nur graphisch dargestellt, die zugehörige mathematische Funktion des Kurvenzug wird nicht als Formel angegeben.

Soll die Näherungslösung durch eine Funktion dargestellt werden, so kann man die numerisch gewonnene Lösung als eine Summe von einfachen, analytisch darstellbaren Funktionen ausdrücken. Diese einfachen Funktionen sind normierte, zueinander orthogonale Lösungsfunktionen der Schrödingergleichung für ein ungestörtes Potential.

¹⁰ Bei der Umsetzung in ein numerisches Verfahren braucht nicht auf eine der von Wiesner (Wiesner 1989 b) skizzierten drei Typen von Schlußketten zurückgegriffen werden, die er bei analytischen Verfahren zum Potentialtopf kritisiert. Der Impuls, der bei analytischen Verfahren eine zentrale Rolle spielt, hat bei der numerischen Konstruktion einer möglichen Lösungsfunktion der Schrödingergleichung keine unmittelbare Bedeutung.

Ein solches Vorgehen ist hier nicht beabsichtigt. Die Konsequenzen sollen aber kurz dargestellt werden: Gibt man die numerisch gewonnene Lösungsfunktion als eine Summe von ungestörten Wellenfunktionen mit jeweils konstanter Wellenlänge an, kann man der resultierenden Lösungsfunktion keine Wellenlänge - auch keine ortsabhängige Wellenlänge $l(r)$ - mehr zuordnen. Dem numerischen Verfahren angepaßter dürfte deshalb - wie oben dargestellt - der Begriff Krümmung sein, der zur Beschreibung des lokalen Verhaltens der y -Funktion ausreicht.

2.2. Didaktische Überlegungen auf der Grundlage von Ergebnissen aus Untersuchungen zum Schülervorverständnis

Die Quantenphysik gilt im Unterricht als ein schwieriges Gebiet, das nicht unbedingt in der gymnasialen Oberstufe unterrichtet werden muß. Die Inhalte gelten als recht theoretisch (und damit schwierig), teilweise spekulativ und wenig anwendungsbezogen. In der Arbeitsgruppe Niedderer wurden Untersuchungen zum Schülervorverständnis in verschiedenen Bereichen des Physikunterrichts - insbesondere der Atomphysik - durchgeführt, die die speziellen Probleme beim Quantenphysikunterricht aufzeigen. In der Arbeit von Bethge (BETHGE 1988) wurden Untersuchungen zum Schülervorverständnis vor und nach dem Unterricht zu verschiedenen Gebieten der Atomphysik durchgeführt und ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden hier nur so weit dargestellt, wie es für das Problem der gebundenen Elektronen relevant ist. Die Ergebnisse dieser und anderer Untersuchungen werden zur Planung von Unterricht und speziell zur Berücksichtigung von typischen Lernproblemen der Schüler beim Lernen von Quantenphysik herangezogen.

Vorangestellt ist ein Abschnitt, der dem Erklären gewidmet ist. Ein anwendungsorientierter Unterricht zur Quantenphysik widmet sich der Erklärung von Phänomenen, so daß hierzu kurz etwas gesagt werden soll.

2.2.1. Rolle des Erklärens im Unterricht zur Quantenphysik

Da naturwissenschaftlicher Unterricht nicht nur Lernen von Physik, sondern auch Lernen über Physik ist, muß die wissenschaftliche Methode der Naturwissenschaft Physik mit unterrichtet werden. Die Theorie muß sich bewähren, es muß ausgelotet werden, was sie erklärt und wie befriedigend sie es erklärt. Nur so kann sich ein Gefühl dafür entwickeln, wie leistungsfähig die Theorie ist, nur so kann sie dem Schüler bei der Entwicklung eines Konzepts "Quant" helfen. Eine Forderung z.B. von VOLLMER an die Didaktik ist: "Versuche, eine Theorie über die Probleme zu charakterisieren, die sie löst oder lösen soll!". Die Begründung dafür: "Wissenschaft beginnt und endet mit Problemen. Das Verständnis einer Theorie beginnt und endet mit dem Verständnis ihrer Probleme." (VOLLMER 1990, S.19)

Nicht die Bildung einer neuen Theorie ist in der Wissenschaft der "Normalfall", sondern die Bewährung einer Theorie bei der Deutung von Phänomen und das Ausloten ihres

Geltungsbereiches. "Die Verbesserung dieser Übereinstimmung oder das Auffinden neuer Gebiete, auf denen diese Übereinstimmung überhaupt demonstriert werden kann, sind ein beständiger Prüfstein für das Geschick und die Vorstellungskraft des Experimentators oder Beobachters. (T.S. KUHN 1967, S. 40)

So wie in der Wissenschaft Physik neben den revolutionären Phasen mit der Etablierung einer neuen Idee die Normalwissenschaft mit der Bewährung und Anwendung gehört, gehört zum Lernen über Physik in jedem Themenbereich neben der Einführung einer Theorie auch die Anwendung der Theorie zur Lösung von Problemen und zur Deutung von Phänomenen. Für andere Themenbereiche wie z.B. Elektrizitätslehre ist das längst selbstverständlich, nicht aber für die Quantenmechanik. Den heutigen Zustand der Wissenschaft Quantenmechanik charakterisiert PRIMAS: "Heute ist die Quantenmechanik mehr als ein halbes Jahrhundert alt, ihr mathematischer Formalismus wurde immer weiter perfektioniert und ist empirisch immerfort an einer Fülle verschiedenster Erfahrungen bestätigt worden. Sie ist heute wohl die empirisch am besten verifizierte Theorie überhaupt; bis heute ist nicht eine einzige Erfahrung gefunden worden, die der Quantenmechanik glaubwürdig widerspräche." (PRIMAS 1985, S.114)

Die Quantenmechanik ist also schon längst dem Stadium der revolutionären Wissenschaft (Terminologie nach T.S. KUHN) entwachsen und zur Normalwissenschaft geworden - dies sollte auch in der Schule deutlich werden, indem Anwendungen und Erklärungen über die Quantenmechanik mit unterrichtet werden.

Mit einer stärkeren Berücksichtigung von Anwendungen berücksichtigt man stärker den Aspekt des Erklärens. "Erklärungsbedürfnis ist vielleicht das stärkste Motiv des Physiklernens. Muß man aber früher oder später dieses Bedürfnis enttäuschen, so wird man Ablehnung erzeugen." (JUNG 1979, S. 6)

Das Erklären ist gerade für den Quantenmechanikunterricht wichtig, um zu einer Theoriebildung beizutragen. Wird im Unterricht nicht deutlich, welche Phänomene mit der Quantenmechanik erklärt werden können, so kann man nicht erwarten, daß Schüler dieses selbständig erkennen. Weil die Quantenmechanik sehr weit vom Alltag entfernt ist, muß hier mehr noch als in anderen Sachgebieten der Physik die Beschreibung und Erklärung bisher unverstandener Phänomene Unterrichtsthema sein.¹¹ Die Phänomene sollen auf ein möglichst einfaches Begriffssystem zurückgeführt werden.¹² Dagegen wird man im Rahmen des Quantenmechanikunterrichts kaum aus der Theorie neue Phänomene vorhersagen können. Die Quantenmechanik sagt z.B. Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und Energieeigenwerte bei Molekülen vorher. Der Weg von diesen Größen im Mikrokosmos zu beobachtbaren

¹¹ s. dazu G.H. VON WRIGHT (1974): Erklären und Verstehen; Frankfurt 1974, S 16

¹² s. dazu auch P. BERGER: Philosophische Grundgedanken zur Struktur der Physik; Vieweg Verlag, Braunschweig 1973

Phänomenen im Mesokosmos ist schon alleine durch den Sprung zwischen den Größenordnungen länger als in anderen Gebieten der Physik.

Die beobachtbaren Phänomene entstammen durchaus der Lebenswelt (z.B. Glanz, Farbe, Durchsichtigkeit, Härte, elektrische Leitfähigkeit), es ist aber nicht auf den ersten Blick erkennbar, daß sie sich quantenmechanisch erklären lassen. Die Argumentationskette ist relativ lang, verglichen mit anderen Gebieten der Physik. Die Quantenphysik ist z.B. in der Lage, verschiedene Stoffeigenschaften - wie die unterschiedliche el. Leitfähigkeit der Stoffe - zu erklären, die in anderen Gebieten der Physik als gegeben angesehen werden.

Das Experiment gewinnt dabei den Charakter zurück, den es auch in der Forschung hat. Es gibt Antworten auf Fragen, die an die Natur gestellt werden. Die Fragen resultieren aus dem Vorverständnis, es werden Hypothesen gebildet, die experimentell überprüft werden. Ursachen für diese Fragen können z.B. Alltagserfahrungen sein, die nur innerhalb von Alltagswissen nicht erklärt werden können. Die Problematisierung solcher Erfahrungen im Unterricht ist eine Alternative zu der Vorgehensweise, durch Experimente mit hohem wissenschaftlichen Anspruch eine künstliche Realität aufzubauen, die für Schüler nicht faßbar ist. In einem anwendungsorientierten und für Schüler interessanten Unterricht geht es darum, durch das Experiment Bezüge zur Alltagswelt herzustellen und sie durch das Experiment und die Theorie verständlich zu machen bzw. einen anderen, physikalischen Ansatz zur Deutung und Erklärung von Alltagsphänomenen erfahrbar zu machen. Der physikalische Ansatz ist dabei einer von mehreren prinzipiell möglichen (neben dem von Alltagsvorstellungen geprägten Ansatz, chemischen, technischen, künstlerischen usw.) Ansätzen.

Um Probleme für den Quantenmechanikunterricht zu gewinnen, müssen die Alltagsphänomene durch Experimente transformiert werden - es müssen "reine" Phänomene geschaffen werden; z.B. wird in einer ersten Stufe Farbe zunächst auf die Absorption von elektromagnetischer Strahlung bestimmter Frequenz zurückgeführt. Erst in einer zweiten Stufe wird die Tatsache, daß ein bestimmter Stoff eine Strahlung bestimmter Frequenz absorbiert, auf die Quantenmechanik zurückgeführt.

Auch das gehört zum Lernen über Physik: Ein großer Teil der Experimente - insbesondere der Demonstrationsexperimente - beschäftigt sich mit der Produktion solcher reinen Phänomene, um etwas sichtbar und der physikalischen Erklärung leichter zugänglich zu machen.

Das so eingesetzte Experiment ist kein Beweis für die Richtigkeit einer Theorie, es illustriert sie lediglich.¹³ In einer Untersuchung über das Interesse von Schülern am Physikunterricht betont KUBLI die unterschiedliche Rolle von Experimenten in Wissenschaft und Unterricht. Er warnt davor, in einem induktiven Verfahren etwas beweisen zu wollen: "Der Beweis geht letztlich aus der Vertrauenswürdigkeit der Informationsquelle hervor, selbst bei Versuchen auf dem Experimentiertisch, wo Schüler sich in der Regel nicht davon überzeugen können, daß wir

¹³ s. dazu W. JUNG 1979: Aufsätze zu Didaktik der Physik und Wissenschaftstheorie, Frankfurt, S. 43

nicht irgendwelche Tricks anwenden. Sie sehen in ihnen zu Recht Illustrationen, die wie ein Bild den Text der Zeitung ergänzen, und nicht "Beweise". (KUBLI 1987, S. 63)

Eine wissenschaftliche Beweisführung im Unterricht selbst sieht er als nicht möglich an, da solche Beweisführungen nur den ausgebildeten Wissenschaftler überzeugen, nicht aber Schüler, die einer solchen Beweisführung mit langen Meßreihen, hinter denen die Phänomene verschwinden, nicht folgen können.

Im Unterschied zur Erklärungsfunktion der Quantenphysik ist die Vorhersage möglichst genauer Daten zu sehen. Sollen Vorhersagen in befriedigender Genauigkeit durch eine quantenmechanische Theorie gemacht werden, so wird das theoretische Gebäude schnell sehr komplex und mathematisch sehr aufwendig. Im Alltag der Wissenschaft Quantenphysik oder -chemie erwartet man genauere Vorhersagen zu Phänomenen, man überprüft theoretisch ermittelte Ergebnisse an experimentellen Daten. Bei einer etablierten Theorie gibt man sich nicht mit Erklärungen von Phänomenen zufrieden - insofern gelten dort andere Kriterien für einen geeigneten theoretischen Ansatz als in der Lehre.

Von einem solchen Standpunkt aus, der deutlich zwischen den Aufgaben einer Theorie in der Wissenschaft und in der Lehre unterscheidet, wird die Bedeutung der Auswahl von Phänomen zur Theoriebildung wichtig. In der Lehre wird eine Lernumgebung geschaffen, die es dem Lernenden ermöglicht, die Phänomene auf der Basis seines individuellen Vorverständnisses zu erfahren und zu interpretieren. Liegt der Schwerpunkt auf der Einführung in eine neue Theorie, so müssen die Phänomene sorgfältig ausgewählt sein, um gerade die gewünschte Theorie zu illustrieren. Die Phänomene sollten so ausgewählt werden, daß sich das vom Lehrer als ausbaufähig eingeschätzte Konzept am besten zur Deutung eignet und nicht irgendein anderes Konzept, das der Lehrende als unpassend auffaßt. Bei den anderen Konzepten kann es sich dabei um nichtphysikalische oder physikalische Konzepte handeln; es schließt aber nicht aus, daß man die möglichen Deutungen verschiedener Konzepte vergleicht. Umgekehrt läßt sich die Frage, welche Theorie gelehrt werden soll, nicht unabhängig davon beantworten, welche Phänomene sie erklären soll oder welche Vorhersagen ich von ihr erwarte.

Für eine didaktisch begründete Stoffauswahl im Physikunterricht ist die Auswahl der geeigneten Theorie und der von ihr erklärbaren Phänomene eng miteinander verknüpft. Eine noch so schöne Theorie ist sinnlos, wenn sie nur sehr exotische Phänomene erklärt und umgekehrt nützen die schönsten Phänomene nichts, wenn die Theorie zu kompliziert ist.

Das gleiche Dilemma tritt auch in anderen Gebieten der Physik auf: im Mechanikunterricht werden fast nur reibungsfreie Bewegungen behandelt, weil die Theorie einfach ist; die für den Alltag viel bedeutenderen reibungsbehafteten Bewegungen sind nur mit einer mathematisch komplexeren Theorie zu beschreiben. Im Unterricht entscheidet man sich im Zweifelsfall eher für die einfache Theorie und die geringere Lebensnähe der Phänomene als für eine komplexe Theorie und größere Realitätsnähe.

Für die Quantenmechanik muß das noch in verstärktem Maße gelten, da alleine schon durch den Unterschied der Größenordnung, in der sich die Modellannahmen Quant bewegen (Mikrowelt im Nanometerbereich) zur Lebenswelt Anschauungsprobleme auftreten. Die Anschauungsprobleme vergrößern sich noch, wenn man eine kompliziertere Theorie wählt. Der Nutzen einer größeren Genauigkeit von Erklärungen und Vorhersagen wird durch die Anschauungsprobleme einer komplexeren Theorie nicht aufgewogen. Der Erfolg einer Theorie wird von den Schülern höher bewertet, wenn sie etwas verständlich erklärt, als wenn sie Meßergebnisse auf kompliziertem Wege genau vorhersagt.

2.2.2. Das Vorverständnis beim Lernen von QM

Eine Erklärung ist nur dann für Schüler nützlich, wenn sie Fragen klärt, die für Schüler klärens-wert sind und wenn sie für ihn verständlich ist. Die Kenntnis dessen, was Schüler zur Quantenphysik wissen und was sie sich im einzelnen vorstellen, ist bei der Suche nach angemessenen Fragen und Erklärungen hilfreich.

Mit dieser Thematik befassen sich seit längerer Zeit Untersuchungen zu Schülervorstellungen, Schülervorverständnis, Alltagsvorstellungen, alternative frameworks, misconceptions usw.. Während die ersten beiden Begriffe relativ neutral zu charakterisieren versuchen, welche Konzepte bei Schülern vorhanden sind, enthalten die drei letzten ein wertenden Unterton: Es gibt Konzepte (oder Vorstellungen), die ihren Platz in der Alltags- oder Lebenswelt haben, aber im Unterricht überwunden und durch ein physikalisches ersetzt werden müssen.

Die Begriffe Schülervorverständnis und Schülervorstellungen berücksichtigen, daß Lernen stattfindet, indem an ein vorhandenes Konzept angeknüpft wird. Dabei ist im Sprachgebrauch offen, welcher Art das alte Konzept ist und was mit dem ihm geschieht: es kann ausgebaut werden, ein neues Konzept kann sich hieraus entwickeln oder es kann auch als unpassend erkannt werden, so daß ein anderes Konzept herangezogen werden muß.

Ich verwende den in unserer Arbeitsgruppe üblichen Vorverständnisbegriff, der neben den Kenntnissen und Erfahrungen, Denkrahmen und Theorien auch Interessen und Erwartungen beinhaltet. Zur Begriffsklärung findet man bei SCHECKER: "'Vorverständnis' ist ein epistemologischer Begriff. Der Präfix 'Vor' bezeichnet keinen zeitlichen Zustand 'vor dem Verständnis', sondern die notwendige Präfiguration des Erkenntnisapparats, die es dem Individuum erst ermöglicht, sich mit einem neuen Sachverhalt auseinanderzusetzen. Dem 'Vor-Verständnis' folgt kein '(Nach-)Verständnis', sondern gegebenenfalls ein verändertes Vorverständnis, das beim Anstehen eines weiteren Erkenntnisprozesses erneut als Vorverständnis fungiert. Wenn wir zu einem Phänomen über keinerlei Vorerfahrungen, Denkrahmen oder Vorstellungen verfügen, fehlt uns jegliche Basis für produktive Erschließungsversuche." (SCHECKER 1985, S.18)

Der so definierte Begriff Vorverständnis charakterisiert die nötigen Voraussetzungen von Seiten der Schüler für einen erfolgreichen Lernprozeß. Er berücksichtigt zudem, daß es keine

strenge Trennung zwischen Alltagskonzepten und naturwissenschaftlichen Konzepten geben kann, da jedes naturwissenschaftliche Konzept seinen Ursprung im lebensweltlichen Wissen hat (WOLZE 1989, S.299 f.). Insbesondere in der Atom und Quantenphysik mit ihrer geringen Verankerung im Alltag der Schüler sind vermittelte Erfahrungen aus dem vorhergehenden Unterricht und aus dem Umgang mit den Medien eher von größerer Bedeutung als Alltagserfahrungen im engeren Sinne. ¹⁴⁾

Für die Unterrichtsplanung kann nicht das individuelle Vorverständnis des einzelnen Schülers der Maßstab sein, obwohl es natürlich den Lernprozeß des einzelnen Schülers bestimmt. Die Situation ist insofern beschränkt, als der Lehrer der Klasse (dem Kurs) als Gruppe in einem speziellen Kontext (Physikunterricht) gegenüber steht. Interessant für seine Unterrichtsplanung ist das, was wir als das "thematische Vorverständnis" bezeichnen : "Das Attribut "thematisch" verweist zum einen auf eine wesensmäßige Abgrenzung vom "individuellen" Vorverständnis und zum anderen auf die Zugehörigkeit der subsummierten Elemente zu einem begrenzten Phänomen- bzw. Handlungsbereich." (SCHECKER 1985, S. 19) Dabei ist das thematische Vorverständnis nicht einfach eine Schnittmenge aus den vielen individuellen Vorverständnissen, sondern berücksichtigt auch, daß zu einem Themenbereich verschiedene typische Vorverständnisse möglich sind. Unter dem thematischen Vorverständnis werden verschiedene, voneinander abweichende, aber jeweils für eine bestimmte Schülerpopulation zum Themenbereich Atomphysik als typisch zu bezeichnende Vorverständniselemente zusammengefaßt.

Untersuchungen zum Vorverständnis zeigen auf, welche typischen Konzepte von Schülern zur Bewältigung bestimmter Situationen herangezogen werden. Sie können keine Allgemeingültigkeit beanspruchen, sondern nur beispielhaft aufzeigen, mit welchen Denkansätzen der Lehrer im Unterricht rechnen kann. Sie können evtl. dem Lehrer auch verdeutlichen, auf welche physikalischen oder nichtphysikalischen Konzepte der Schüler diese Denkansätze zurückzuführen sein könnten.

Eine Untersuchung zum Vorverständnis kann zwar nicht ein Abbild des Vorverständnisses jedes einzelnen Schülers bezogen auf einen Unterrichtskomplex geben, sie kann aber den Blick auf - aus der Sicht des beobachtenden Lehrers - typische Elemente richten und somit Ansatzpunkte für die Unterrichtsplanung geben. Der Lehrer weiß besser, was ihn von Seiten der Schüler erwarten könnte.

Das thematische Vorverständnis einer Schülerpopulation gibt Hinweise auf die vorhandenen Konzepte einzelner Schüler in einer vergleichbaren Situation. Wenn dem Lehrenden bewußt ist, daß er zwar kein vollständiges Wissen über die vorhandenen Schülerkonzepte haben kann,

¹⁴ In einer Befragung von BETHGE (1988, S. 89 f.) geben 55 von 56 befragten Physiksülern des 13. Jahrgangs den Unterricht als Quelle ihres Vorwissens zur Atomphysik an, die nächsthäufigste Nennung ist das Fernsehen mit 22 Nennungen gefolgt vom Sachbuch mit 19 Nennungen.

so helfen ihm die Vorverständnis-Untersuchungen doch, einige typische Elemente der Schülerkonzepte zu erkennen und seinen Unterricht darauf einzustellen.

Für den Bereich der Quantenphysik können viele Bereiche des Vorverständnisses relevant werden die oberflächlich betrachtet nicht viel mit der QM gemeinsam haben. Neben den Vorstellungen über den Atombau und die chemische Bindung kommen verschiedene Gebiete der klassischen Physik hinzu: z.B. Wellenoptik, Teilchenmechanik, elektromagnetische Felder. Auch allgemeinere Aspekte spielen eine Rolle: Ursache-Wirkungsprinzip, Determinismus, während Alltagserfahrungen kaum direkte Auswirkungen haben dürften. Dazu ist die Atomphysik zu weit vom Alltag entfernt.

Wenn man nun erwartet, daß die Quantenphysik gelernt wird, so muß man dafür sorgen, daß sich ein neues Konzept "Quant" aus einem anderen Konzept heraus entwickeln kann und sich gegen die anderen Konzepte abgrenzt. Dabei muß man bedenken, daß bestehende Konzepte eher konservativ sind und sich nicht einfach ändern lassen.

Der Schüler wird das Konzept erst bei relativ massiven Störungen ändern, wenn eine erfolgreiche Handlungsorganisation nicht mehr möglich ist.¹⁵ Somit sind Handlungs- und Diskussionsphasen, in denen sich die Inadäquatheit des alten Konzepts erweist, für den Unterricht nötig, um die Entwicklung des Konzepts "Quant" zu ermöglichen. Damit verbunden ist immer auch die Weiterentwicklung der anderen, klassischen Konzepte und eine starke Verknüpfung der Konzepte untereinander. Zwischen bisher unverbunden nebeneinander bestehenden Konzepten sollen Verbindungen geschaffen werden, Widersprüche und Gemeinsamkeiten erkannt werden.

Dieses Ziel ist gar nicht so einfach zu erreichen, da sich die Forderungen, die ein Schüler an die Widerspruchsfreiheit verschiedener Theorien stellt, von den Forderungen in der Physik unterscheiden. Schüler sind sehr stark von Alltagssituationen und nicht von der Wissenschaft geprägt. In Alltagssituationen erworbenes Wissen unterscheidet sich von dem Sonderwissen der Wissenschaft Physik.¹⁶ Während die Wissenschaft Physik nach Vereinheitlichung strebt, ist das Alltagswissen eher situationsabhängig und kann durchaus Widersprüche zwischen verschiedenen Bereichen aufweisen. Den Einfluß auf das Vorverständnis skizziert DRIVER: "The need for coherence, and the criteria for coherence, as perceived by a student are not the same as those of the scientist: the student does not possess any unique model unifying a range of phenomena that the scientist considers as equivalent. Nor does the student necessarily see the need for a coherent view, since ad hoc interpretations and predictions about natural events may appear to work quite well in practice." DRIVER (1985, S. 3)

¹⁵ d. dazu H.FISCHER (1990): The Development of Meaning during Physical Instruction Lessons Case Studies in View of the Paradigm of Radical Constructivism; in

¹⁶ Zur Unterscheidung von Alltagswissen und Sonderwissen s. Th. LUCKMANN: Alltagswissen und Wissenschaft in: P. Janich: Wissenschaftstheorie und Wissenschaftsforschung, München 1981, S. 39 ff.

Die Untersuchungen von SCHECKER (1985) zum Schülervorverständnis in der Mechanik zeigen als typischen Unterschied zwischen Alltagstheorien und physikalischen Theorien, daß die Alltagstheorien stark situationsabhängig und nur für kleine, abgeschlossene Gebiete gültig sind, während physikalische Theorien stärker nach Generalisierung streben und Widersprüche zwischen verschiedenen Teilgebieten vermeiden. Während in der Mechanik z.B. aus den vielen Alltagstheorien zu vielen Spezialkräften (Motorkraft, Reibungskraft, Windkraft usw.) noch relativ einfach eine umfassende physikalische Theorie über Kraft gewonnen werden kann, ist es in der QM schwieriger, von den - im Vorverständnis der Schüler - sehr weit auseinanderliegenden Theorien über Wellen und Teilchen ausgehend eine umfassende Theorie über Quanten zu gewinnen. In ihrem Vorverständnis haben Wellen und Teilchen nichts miteinander zu tun, sie organisieren ihr Handeln entweder nach dem Konzept Welle oder nach dem Konzept Teilchen.

Hinzu kommt, daß eine nicht so genaue Verwendung physikalischer Begriffe in der Quantenmechanik Probleme birgt. Soll z.B. das Bahnkonzept für Elektronen negiert werden, so setzt das voraus, daß der Begriff Bahn eindeutig definiert ist. Wenn das Vorverständnis der Schüler zu diesem Begriff sehr verschieden von dem ist, das der Lehrer voraussetzt, sind die Lernschwierigkeiten größer als bei der Diskussion von Bahnkurven in der Mechanik. Die Deutungsdiskussionen der Quantentheorie bekommen z.B. erst dann einen Sinn, wenn man von klaren, physikalisch definierten Begriffen in der klassischen Physik ausgeht und deren Gültigkeit für Quantensysteme problematisiert.

2.2.3. Das thematische Vorverständnis von Schülern zur Atomphysik- Ergebnisse von Untersuchungen

Zur Atomphysik liegen nur wenige Untersuchungen zum Vorverständnis der Schüler vor (verglichen z.B. mit der Mechanik oder Elektrizitätslehre). Sie haben aber den Vorteil, neben dem Vorverständnis vor dem Unterricht schwerpunktmäßig auch das geänderte Vorverständnis nach dem Unterricht darzustellen. Das gilt sowohl für die Arbeit von BETHGE (1988) als auch für die Untersuchungen von LICHTFELD. Sie sind zwar speziell auf die Bremer bzw. Berliner Verhältnisse (Lehrplan) zugeschnitten, dürften aber einen allgemeinen Einblick auch über den Erfolg von Unterricht geben. Zusätzlich gibt die Arbeit von WIESNER (1989a) einen Überblick vor allem über die Kenntnisse von Schülern nach dem Unterricht.

Bei den Untersuchungen muß man das Vorverständnis zu den Unterrichtsthemen im engeren Sinne unterscheiden von den Vorverständniselementen, die eher für den ganzen Physikunterricht von Bedeutung sind. Das Vorverständnis im engeren Sinne bezieht sich speziell auf die Atomphysik und umfaßt z.B. die Vorstellungen zu einem Atom oder zu Elektronen. Es wird von SCHECKER als Präkonzept bezeichnet. Die anderen Vorverständniselemente kann man als Denkraum bezeichnen, hierunter würde man z.B. die Einschätzungen der Schüler über den Einsatz von Modellen, das in der Mechanik verwurzelte

Denken u.ä. Faktoren zusammenfassen. Den Denkraum widmet BETHGE einen großen Teil seiner Untersuchung und trägt somit entscheidend zu einem besseren Verständnis der Lernschwierigkeiten von Schülern bei.

Im folgenden werden lediglich einige Ergebnisse von BAYER, BETHGE und BORMANN (Bremen) sowie von LICHTFELD (Berlin) und WIESNER (Frankfurt) dargestellt. Für die Anlage der Untersuchungen und weitere Details sei auf die Originalliteratur verwiesen.

2.2.3.1. Der Modellbegriff als Denkraum:

Bei der Darstellung der Denkraum beschränke ich mich auf solche, die speziell für den Unterricht zur Atomphysik wichtig sind. Diejenigen Komponenten, die für den gesamten Physikunterricht von Bedeutung sind und ihn für den Schüler als solchen charakterisieren, vernachlässige ich, um den Punkt nicht zu sehr ausufern zu lassen.

Die Atomphysik ist gekennzeichnet durch den Umgang mit Mikroobjekten, die der direkten Anschauung nicht zugänglich sind. Modelle dienen der Veranschaulichung; die Anforderungen, die Schüler an Modelle stellen und ihr Umgang damit, sind deshalb für das thematische Vorverständnis von besonderer Bedeutung.

Im Umgang mit Modellen in der Atomphysik stellt BETHGE zwei verschiedene Positionen heraus, deren gleichzeitige Verwendung den - aus der Sicht des Lehrers - eher sorglosen Umgang mit Modellen charakterisieren.

Position 1:

"Modelle werden nicht als "Bilder" der Realität aufgefaßt.

Modelle entsprechen nicht dem "wirklichen Aussehen" eines Atoms. In verschiedenen Situationen werden von den Schülern unterschiedliche Modelle vom selben Objekt (Elektron, Atom) verwendet, die zueinander im Widerspruch stehen können. Dieser Widerspruch besteht nicht nur von der Physik her, er wird auch von den Schülern selbst benannt."

Position 2 ist dazu widersprüchlich:

"Modelle dienen der Veranschaulichung.

Durch die Atommodelle werden Veranschaulichungen aus der "Anzeige- und Vorzeigerealität" gesucht. Es wird eine möglichst genaue und konkrete (bildliche) Vorstellung angestrebt, die für Schüler für ihr eigenes Vorverständnis notwendig ist." (BETHGE 1988, S. 97)

Das Modellverständnis der Schüler ist also durch eine gewisse Beliebigkeit gekennzeichnet: Es gibt für jeden Zweck ein am besten geeignetes Modell, das jeweils mit den anderen wenig zu tun hat und für sich möglichst anschaulich sein sollte.

Man kann dies vielleicht darauf zurückführen, daß die Phänomene der Atomphysik geordnet werden, indem sie mit einem bestimmten, schon entwickelten Konzept in Verbindung gebracht werden. Jedes Phänomen geht zwar auf Atome zurück, es beleuchtet aber immer nur einen

bestimmten Aspekt. Die optische Spektroskopie ist zunächst nur an energetischen Aspekten interessiert, deshalb "reicht" ein Modell, das diese Aspekte erklärt. Alles andere ist zunächst uninteressant für dieses Phänomen. Erst in Verbindung mit den Auswahlregeln ist ein komplexeres Modell nötig, das auch Aussagen zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit erlaubt. Die chemische Bindung hat in der Erfahrung der Schüler nichts mit der optischen Spektroskopie zu tun. Wird in der Chemie die Atombindung mit einem vereinfachten Orbitalmodell (verbreitet ist z.B. das Kugelwolkenmodell) erklärt, so wird der Geometrie der Elektronenverteilung sehr große Aufmerksamkeit gewidmet. Das Bild des Atoms kann ganz anders sein als es zur Erklärung des Spektrums eines Wasserstoffatoms adäquat ist.

Jedes der Modelle beleuchtet nur einen Aspekt der physikalischen Realität. Dieser Aspektcharakter ist dafür verantwortlich, daß Widersprüche zwischen den Modellen für verschiedene Phänomene der physikalischen Realität zwar als störend empfunden werden, aber nicht zur Aufgabe eines Modells zwingen, da jedes Modell nur für einen bestimmten Bereich Gültigkeit beansprucht. Das ändert nichts an dem Wunsch, nach einem übergeordneten besseren Modell zu suchen, das umfassend zur Deutung möglichst vieler Phänomene geeignet ist. Dieses gute Modell würde dann z.B. zeigen, wie Atome "wirklich" sind. Solange ein solches Modell nicht zur Verfügung steht, werden mehrere Modelle zum gleichen Gegenstandsbereich nebeneinander benutzt, wobei Widersprüchlichkeiten durch den Aspektcharakter des Modells als unvermeidbar hingenommen werden.

Der Wunsch der Schüler nach einem gleichzeitig guten, umfassenden und anschaulichen Modell des Atoms geht auf die Annahme zurück, daß der einzige Unterschied zwischen dem Mikrokosmos und der uns umgebenden Umwelt die unterschiedliche Größenordnung ist.

Diese Fehleinschätzung wird durch die Aussagen von VOLLMER über die Anpassung der menschlichen Erkenntnis an Strukturen mittlerer Dimension ¹⁷ verständlich: "Die Strukturen, mit denen wir in Wahrnehmung und Erfahrung die Welt intern rekonstruieren, sind nur auf Systeme mittlerer Dimensionen (...) zugeschnitten. Am Mesokosmos sind sie erprobt und bewährt; außerhalb können sie versagen. Wir dürfen nicht erwarten, daß sie zur Erfassung der ganzen Welt taugen. (VOLLMER, 1989 S. 143)

Schüler versuchen nun, die Anschauung zu wahren, indem sie z.B. mit sehr konkreten, mechanischen Modellen des Atoms argumentieren. Andererseits erwarten sie nicht unbedingt, daß dieses Modell der mittleren Dimensionen zur vollständigen Beschreibung des Atoms taugt - ein besseres Modell würde das aber eher leisten! Bei den Schülern drückt sich das in der Hoffnung aus, eines Tages ein besseres, allumfassendes Modell zu erhalten, das alles erklärt und gleichzeitig anschaulich ist (s. BETHGE 1988, S. 102).

¹⁷ VOLLMER nennt diese Umwelt der mittleren Dimensionen und vergleichsweise geringer Komplexität den Mesokosmos. Dieser Mesokosmos prägt die Erfahrung und Erkenntnisstrukturen des Menschen. (VOLLMER 1989, S.141 ff.)

Die Herangehensweise, für verschiedene Phänomenbereiche verschiedene Modelle zu benutzen, ist typisch für den Umgang mit einer Situation, die noch relativ wenig vertraut ist und für die erst einmal die vorhandenen Konzepte im Sinne einer Mustererkennung durchprobiert werden. Es hat sich noch kein Konzept "Quant" gebildet, das durchgängig benutzt wird. Dafür werden ständig Anleihen bei anderen Konzepten gemacht, dies wäre der erste Schritt für einen Lernprozeß, der zum Aufbau des Konzepts Quant führt.

Die Theoriebildung geht aus von sehr anschaulichen, mechanischen Modellen, sie kann sich erst im Laufe des Erkenntnisprozesses von der konkreten Erfahrung und den mesokosmisch geprägten Modellen lösen. Auf dieser Basis kann es keine einheitliches Modell zu Quantenobjekten geben. Erst wenn man den Bereich der konkreten Anschauung verläßt, ist an Modelle zu denken, die nicht mehr widersprüchlich sind. VOLLMER grenzt die Theoriebildung als Bereich der wissenschaftlichen Erkenntnis ab von der "mesokosmischen" Erkenntnis - der Erkenntnis der mittleren Dimension: "In Wahrnehmung und Erfahrung sind wir an unsere evolutiv getesteten und mesokosmisch bewährten Erkenntnisstrukturen gebunden - in der Theoriebildung sind wir frei. Wahrnehmung und Erfahrung sind immer anschaulich - theoretische Erkenntnis braucht nicht anschaulich zu sein." (VOLLMER 1989, S. 142)

Schüler benutzen aber den Begriff Theorie oft anders, als es vom Lehrer intendiert ist. Wie LEDERMANN (1990) zeigt, ist für sie eine als Theorie gekennzeichnete Aussage relativ vage, lediglich eine Vermutung, die experimentell noch nicht ganz bestätigt ist. Neben dem Begriff "Theorie" gibt es die Gesetze, die eine größere Gültigkeit haben:

"A scientific theory hasn't been proven yet. Laws have been proven to be true."

"Theories are just guesses about how things work. Laws have been shown to be correct because of experiments." (LEDERMANN 1990, S. 230)

Eine Theorie kann für Schüler etwas Spekulatives haben. Eine Theorie wartet darauf, bewiesen zu werden. Ist der experimentelle Beweis gelungen, wird sie im Vorverständnis der Schüler zum Gesetz und wird deshalb auch so bezeichnet (z.B. die Newton'schen Gesetze).

Soll nun ein Modell eine Theorie veranschaulichen, so ist es bei der Beliebigkeit und dem spekulativen Charakter, die der Theorie unterstellt werden, nicht verwunderlich, daß für den gleichen Bereich mehrere Modelle nebeneinander benutzt werden. Das Springen zwischen Modellen entspricht dem Ausprobieren mehrerer Hypothesen. Für die erste Phase beim Aufbau eines Quantenkonzepts ist das eine sinnvolle Vorgehensweise, um von den vielen Anleihen aus der klassischen Physik ausgehend ein eigenständiges Konzept zu entwickeln. Im Laufe des weiteren Ausbaus des Quantenkonzepts verliert diese Vorgehensweise ihren Sinn.

2.2.3.2. Präkonzepte zu einzelnen Unterrichtsinhalten

Die vorliegenden Untersuchungen trennen nur in geringem Maße das Vorverständnis vor dem Unterricht von dem geänderten Vorverständnis nach dem Unterricht. In der folgenden Darstellung trenne ich die Präkonzepte lediglich in zwei Bereiche: zum einen die Konzepte zu

den Quantenobjekten Elektronen und Photonen an sich, zum anderen die Präkonzepte zum Atom als einem System, das gebundene Elektronen enthält.

Natur von Elektronen und Photonen

Im Unterricht werden sowohl bei Elektronen als auch bei Photonen mit einer einheitlichen Theorie beschrieben, da es sich um Quantenobjekte handelt. Der "normale" Einstieg in die Quantenmechanik zeigt sowohl Wellen- als auch den Teilchencharakter von Licht und Elektronen.

Elektronen werden von den Schülern im wesentlichen als klassische Teilchen angesehen. Nach dem Unterricht tritt in dieser Hinsicht keine wesentliche Änderung ein. Der Wellenaspekt des Quantenobjekts Elektron sorgt nur für eine "Verschmierung" der Kenntnis der Eigenschaften. Das Elektron hat weiterhin eine definierte Bahn und Energie, sie ist lediglich dem Betrachter nicht genau bekannt, wobei die Hoffnung besteht, durch angestrengte Forschung verbesserte Kenntnis über die Bahn zu erhalten.

BORMANN (1986) hat Schüler parallel zum Unterricht in Experimentalinterviews mit ihnen unbekanntem Experimenten konfrontiert (Doppelspaltversuch mit Elektronen) und dabei das sich wandelnde Vorverständnis untersucht. Die Untersuchung bezieht sich auf freie Elektronen, die als Ensemble, nicht als einzelne Teilchen auftreten. Er beobachtete, daß ausgehend von einer reinen Teilchenvorstellung graduell Welleneigenschaften addiert wurden, wobei aber der Teilchencharakter des Elektrons nicht in Frage gestellt wird. Der Wellencharakter sorgt z.B. für eine wellenförmige Bahn mit definierter Wellenlänge für jedes einzelne Elektron oder für eine Störung der geradlinigen Bahn.

Für besondere Probleme sorgt das Vorverständniselement "Interferenz", das im wesentlichen mit der gegenseitigen Auslöschung von Wellen assoziiert wird. Es kollidiert somit mit der Ladungserhaltung (und eingeschränkt auch für die Massenerhaltung), die im Vorverständnis der Schüler für die Elektronen als Teilchen gilt, aber nicht unbedingt für Wellen.

Auch nach dem Unterricht bleibt der Teilchencharakter des Elektrons im wesentlichen unangetastet. BORMANN (1987) ließ Leistungskursschüler dem Elektron bestimmte Eigenschaften zuordnen (Kategorien: stimmt, stimmt nicht, weiß nicht). Dabei stimmen fast alle Schüler der Aussage zu, daß das Elektron Masse, Impuls, Energie und Geschwindigkeit habe. Nur ungefähr die Hälfte der Schüler ordnet ihm auch eine Wellenlänge und Frequenz zu.

18

Es zeigt sich, daß in der Quantenphysik nach Auffassung der Schüler weiterhin die Gesetze der makroskopischen Physik ihre Gültigkeit behalten, durch den mikroskopischen Charakter

18 Bei dem Quantenobjekt Photon werden die gleichen Eigenschaften viel ausgeglichener zugeordnet. Es ergibt sich eine relativ starke Zustimmung zu allen Punkten. Es fällt den Schülern anscheinend leichter, dem Photon Teilchencharakter als dem Elektron Welleneigenschaften zuzuordnen.

der Elektronen werden sie lediglich in ihrer Strenge etwas abgemildert (wofür der Wellencharakter verantwortlich ist) und durch die Quantelung ergänzt.

WIESNER (1989) zeigt in einer Befragung von Schülern nach dem Unterricht über Quantenmechanik, daß als wesentliches Kennzeichen eines Quantenobjekts die Ortsunbestimmtheit und die Energiequantelung angeführt werden. Zwischen klassischer und Quantenphysik wird ein eher kontinuierlicher Übergang gesehen, wobei die klassische Physik der Grenzfall der Quantenphysik ist.

Zu unterscheiden sind nach dem Unterricht zwei grundsätzlich verschiedene Schülervorstellungen:

1. Elektronen sind Teilchen mit allen Eigenschaften, die makroskopische Teilchen auch besitzen. Durch die Quantentheorie wird lediglich die Kenntnis über die Eigenschaften der Teilchen eingeschränkt. Der Wellenaspekt des Modells Quant gibt nähere Auskünfte über die Genauigkeit von Messungen und die Wahrscheinlichkeit, mit der man bestimmte Meßwerte erhält. Das ändert aber nichts daran, daß das Elektron sich auf definierten Bahnen bewegt und jederzeit - im Prinzip - lokalisierbar ist.¹⁹
2. Das Elektron ist ein Quant und hat keinen definierten Ort. Entweder wird durch die Welleneigenschaft der Ort verschmiert (Elektronenwolke) oder der Ort ist prinzipiell nicht bestimmt, obwohl das Elektron ein Teilchen ist.²⁰

Der erste Typ entspricht im wesentlichen dem von BORMANN schon vor und während des Unterrichts beobachteten Schülervorverständnis bei Experimenten mit Elektronenstrahlen. Vor einem Unterricht über das Verhalten von Elektronen in Atomen kann man von einem entsprechenden Vorverständnis der Schüler ausgehen, während ein Vorverständnis des zweiten Typs eine untergeordnete Rolle spielt.

Solange man mit einem Ensemble an Elektronen hantiert, gerät man nicht in Schwierigkeiten mit der Deutung, die die Unbestimmtheit einer prinzipiell nicht zu verbessernden Meßtechnik zuschreibt. Meßergebnisse sind ohne weiteres auszuwerten, die Streuung der Meßwerte kann statistisch in Übereinstimmung mit der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation (für diesen Zweck eigentlich: Unschärferelation) behandelt werden. Schwieriger wird es, wenn das Verhalten von einzelnen, unterscheidbaren Elektronen - wie sie in Atomen und Molekülen vorliegen - beschrieben werden soll.

¹⁹ Dies impliziert wieder die Hoffnung, daß bei größerer experimenteller Anstrengung und verbesserter Technik die Bahn der Elektrons bestimmbar wäre.

²⁰ Es ist nicht immer klar, was dahinter steckt. Es kann ein Denkverbot sein: Man darf nicht nach dem Ort der Elektronen fragen. Es kann aber auch sein, daß die Ortsangabe als unwichtige Information angesehen wird, die in der Quantenmechanik ohne Bedeutung ist.

Stabilität und Aufbau von Atomen

Einen Schwerpunkt der Arbeit von BETHGE (1988) bildet das Schülervorverständnis zur Atomphysik im engeren Sinne. Er untersucht das Vorverständnis zum Bahnbegriff, zur Stabilität der Atome, zur Wahrscheinlichkeit und zur Verwendung des Energiebegriffs in der Quantenmechanik. Hiermit sind die Komponenten des Vorverständnisses berücksichtigt, die für eine angemessene Beschreibung von Elektronen in Atomen notwendig sind. So werden z.B. Aussagen ermöglicht, die zur Klärung der Frage beitragen, warum das Bohrsche Atommodell so attraktiv für Schüler und es in ihrem Vorverständnis das am weitesten verbreitete Atommodell ist. Die Ergebnisse dieser Arbeit, die im wesentlichen das Vorverständnis nach dem Unterricht beschreibt, will ich kurz zusammenfassen und punktuell ergänzen.

Es fällt auf, daß Elektronen im wesentlichen als klassische Teilchen aufgefaßt werden, die durch ihre Bewegung charakterisiert sind. Da es sich um geladene Teilchen handelt, ist Stabilität überhaupt nur durch Aktivität (= Bewegung) zu erreichen. Zur Funktion der Bewegung stellt BETHGE fest : "Die Bewegung der Elektronen dient zur Beschreibung des Verhaltens der Elektronen in der Atomhülle.

Die Art der Bewegung der Elektronen wird unterschiedlich vorgestellt, und die Einbeziehung der Wahrscheinlichkeitsverteilung in die Vorstellung vom Atom wird von den Schülern ebenso unterschiedlich gehandhabt.

Die Bewegung der Elektronen ist das entscheidende Element für die Erklärung der Stabilität der Atome - also dafür, daß die Elektronen nicht in den Kern stürzen. Bewegung ermöglicht es den Elektronen, sich der Coulombanziehung zu entziehen." (BETHGE 1988, S.108)

Die Stabilität wird als ein mechanisches Problem gesehen, nicht als ein elektromagnetisches. Die elektromagnetische Instabilität eines kreisenden Elektrons in Analogie zum schwingenden Dipol liegt für Schüler außerhalb ihrer Vorstellung. Die Stabilität eines Atoms wird in Analogie zum System Sonne - Planeten für die Schüler zufriedenstellend erklärt und nicht mehr als Problem für ein verbessertes Atommodell gesehen.

Eng verknüpft mit der Bewegung der Elektronen ist der Bahnbegriff, der meist auf regelmäßige Bahnen eingegrenzt wird. Ca. 1/3 der von BETHGE (ebd. S.145) befragten Schüler behalten die Vorstellung von sich auf regelmäßigen Bahnen bewegenden Elektronen bei.

Ca. 1/4 der Schüler lehnen den Bahnbegriff ab. Auch wenn sie - besonders die "guten" Schüler - die Nicht-Existenz von Bahnen überhaupt oder von regelmäßigen Bahnen als Denkprinzip in der Quantenmechanik ansehen, hat die Bewegung doch entscheidende Bedeutung, um Wahrscheinlichkeitsverteilungen zu erklären. Eine Wahrscheinlichkeitsverteilung ist für Schüler meist nicht denkbar ohne die Bewegung des Elektrons von einem Ort zum anderen, auch wenn die Bewegung noch so seltsam ist und sich nicht in einfacher Weise klassisch-kinematisch beschreiben läßt. Unterstützt wird diese Vorstellung durch die sehr hohe Geschwindigkeit, die den Elektronen im Atom zugeschrieben wird (ebd. S.118f.). Im Prinzip registriert man nur deshalb eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit, weil die Meßzeiträume sehr

viel größer sind als die Zeiten, die das Elektron zum Durchqueren des Atomdurchmessers benötigt.

Teilweise werden zur Erklärung des Bahnverbots Aspekte der Wahrscheinlichkeit oder Welle integriert, indem die Bahn etwas verschmiert oder als stehende Welle beschrieben wird. Alternativ dazu ist die Vorstellung einer Bewegung entlang einer Kreisbahn, wobei verschiedene Bahnen möglich sind, so daß sich eine Schale bestimmter Dicke als Aufenthaltsbereich ergibt, weil man nicht angeben kann, auf welcher Bahn sich das Elektron gerade befindet. (ebd. S.122 ff.). Vorstellungen dieser Art, die zu einer modifizierten Bahnvorstellung führen, finden sich bei der größten Gruppe der Schüler (knapp die Hälfte) (ebd. S.145).

Nicht nur für die Elektronen in Atomen werden regelmäßige Bahnen gesucht, sondern auch bei dem Beispiel des eindimensionalen Potentialtopfs. Beim eindimensionalen Potentialtopf wird oft von einer Schwingung des Elektrons ausgegangen, es pendelt zwischen den Wänden hin und her. BETHGE forderte Schüler auf, 10 mögliche Orte für ein Elektron zu verschiedenen Zeiten anzugeben. Ca. die Hälfte der Schüler zeichnet die Orte so ein, daß eine Bewegung mit konstanter Geschwindigkeit resultiert, auch wenn sie im zugehörigen Text mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit argumentieren. (ebd. S.133 ff.)

Sie verwenden den Wahrscheinlichkeitsbegriff meist als Häufigkeit (in Analogie zur Statistik in der Mathematik) und können deshalb die Vorstellung von Bahnen mit der Wahrscheinlichkeit verbinden. Als Konsequenz tritt z.B. auf, daß das Elektron sich auf der definierten Bahn am langsamsten dort bewegt, wo die Aufenthaltswahrscheinlichkeit hoch ist (ebd. S. 168). BETHGE stellt aber im allgemeinen einen angemessenen Gebrauch der Wahrscheinlichkeit fest, obwohl der Begriff relativ offen ist und es für viele Schüler problematisch ist, sich das Zustandekommen von Wahrscheinlichkeitsverteilungen zu erklären.

Eine kleine Gruppe von Schülern verlangt für jedes einzelne Elektron eine kausale Erklärung für die Entstehung der Wahrscheinlichkeitsverteilung. Sie interpretieren Wahrscheinlichkeit als Ungenauigkeit, die eine verbesserte physikalische Forschung beseitigen wird.

Die Energie stellt eine zentrale Größe bei der Behandlung quantenmechanischer Systeme im Unterricht dar. Sie ist Gegenstand von Rechnungen und in den Vorstellungen der Schüler etwas, das nicht bedingt durch die Heisenbergsche Unschärferelation ungenau ist. Sie ist in der Lage, Experimente kausal zu erklären (Spektroskopie), damit ist sie geeignet, mit der vermeintlichen Ungenauigkeit der Quantenphysik unzufriedene Schüler wieder zu versöhnen.

Die Energie wird in jedem Falle - unabhängig von verwendeten Modellvorstellungen des Atoms - als Ursache für die Stabilität der Atome gesehen²¹. Hohe Energie wird dabei mit einer hohen Bahngeschwindigkeit der Elektronen assoziiert (ebd. S.190).

²¹ Dabei kann Energie allerdings als Clusterbegriff viel bedeuten: "Energie" wird analog zu Kraft als allgemeine Wirkungsfähigkeit oder Aktivität aufgefaßt. (BETHGE 1988, S. 188)

Für das Verständnis der Quantenphysik ist es wichtig, die Quantelung der Energie und diskrete Energieniveaus zu akzeptieren. 4/5 der von BETHGE befragten Schüler ordnen die Energiequantelung als ein speziell quantenphysikalisches Phänomen ein (ebd. S.195). Während die Existenz diskreter Energieniveaus z.B. durch die Analogien zu stehenden Wellen verständlich wird, ist die Energiequantelung nicht unproblematisch:

"Die Vorstellung der Schüler von Energie als allgemeiner Wirkungsfähigkeit kollidiert bei einigen Schülern mit der auf der Annahme von diskreten Energieniveaus beruhenden Festlegung, daß nur bestimmte Energiebeträge eine "Wirkung" erzielen können." (ebd. S.191)

Bei der Spektroskopie können noch weitere Probleme auftreten, die sich aus der oft wenig reflektierten Verwendung des Energiebegriffs ergeben. Die Existenz diskreter Energieniveaus kann als Grundlage für Argumentationen dienen, ohne daß man im einzelnen begründet, wie es zu diskreten Energieniveaus kommt. So wird die Lage der Energieniveaus mit verschiedenen Modellvorstellungen begründet. Sie wird oft mit dem Abstand zum Kern unmittelbar in Beziehung gesetzt oder mit der Wellenlänge einer sich über den Kreisumfang erstreckenden de Broglie-Welle (ebd. S.192).

Erhaltungsvorstellungen besitzen für die Schüler große Bedeutung. Das gilt nicht nur die Energieerhaltung, sondern auch für die Erhaltung der Teilchen. Es wird gefordert, daß die Zahl der Elektronen und Photonen (als Teilchen) jeweils für sich konstant bleiben muß. Das führt dazu, daß bei der Emission von Licht durch Atome nach der Quelle der Photonen gesucht wird - die Photonen könnten Energie aufnehmen wie die Elektronen, sie müssen aber vor der Lichtaussendung schon vorhanden sein (ebd. S.213 ff.). Das entsprechende Problem taucht bei der Absorption von Licht auf.

Vorstellungen zur Beziehung zwischen den Eigenschaften der Atome und Stoffeigenschaften

Vom Vorverständnis der Schüler her kann man davon ausgehen, daß für die Betrachtung z.B. eines Metallkristallits die Atome als voneinander getrennte, einzelne Teilchen gesehen werden, die nur locker zusammenhalten. Jedes einzelne Teilchen hat dabei alle Eigenschaften des Teilchenverbands.²² Eine verbreitete Vorstellung ist, daß die kleinsten Teilchen (Mikrosystem) nur ein größeres Agglomerat (Makrosystem) bilden, wobei die Eigenschaften auf der Mikro- und Makroebene identisch sind. Das führt zu Aussagen, daß z.B. einzelne Schwefelatome gelb und fest sind sowie Goldatome glänzen, daß einzelne Atome den el. Strom leiten und sich bei Erwärmung ausdehnen.²³

²² s. dazu R. BEN-ZVI, B. EYLON, B. SILVERSTEIN (1986): Is an atom of copper malleable? J. of Chem. Educ. 63, S. 64-66

²³ s. dazu B. ÅNDERSSON: Pupils' conceptions of matter and its transformations (age 12 -16), in: P. J. Lijnse et.al.: Relating macroscopic phenomena to microscopic particles: a central problem in secondary science education; Utrecht 1990, S. 23 ff.

Hierbei werden Phänomene der mittleren Größenordnung (des Mesokosmos) fraglos auf den Mikrokosmos übertragen. Schüler rechnen eher nicht damit, daß bestimmte Phänomene nur bei Systemen bestimmter Größenordnung auftreten. Eine solche Vorstellung wird oft auch durch den Chemieunterricht nahegelegt, wo parallel auf atomarer / molekularer Ebene und auf der makroskopischen Ebene argumentiert wird. Wenn Kupfer mit Sauerstoff reagiert, wird die mit den Stoffen verbundene Versuchsbeobachtung festgehalten (glänzendes Kupfermetall und Sauerstoff reagieren zu schwarzem Kupferoxid), im nächsten Schritt wird von Atomen und Molekülen gesprochen, im wiederum nächsten Schritt wird die Formel geschrieben. Die Kombination von Experiment, Beschreibung auf stofflicher Ebene, Beschreibung auf atomarer Ebene und Formelschreibweise legt eine 1:1-Übersetzung zwischen Stoff und Einzelmolekül oder Einzelatom nahe. Für das Metall Kupfer wird das Symbol Cu - evtl mit dem Index $\text{Cu}_{(s)}$ - benutzt, das im Vorverständnis der Schüler gleichzeitig für den Stoff und für ein einzelnes Atom stehen kann. Wenn Schüler umschreiben sollen, was dieses Symbol aussagt, gelangen sie zu Formulierungen wie:

" $\text{Cu}_{(s)}$ is one atom of copper in the solid state".

" $\text{Cl}_{2(g)}$ is a diatomic molecule which has an irritating smell".

" $\text{Cl}_{2(g)}$ is one molecule which has a yellow colour". '(BEN-ZVI 1990, S.186)

Man muß also damit rechnen, daß nicht zwischen Eigenschaften der Stoffe und der Teilchen unterschieden wird.

Untersuchungen speziell zum Vorverständnis Festkörperphysik liegen nicht vor, im weiteren Sinne könnte man allerdings Untersuchungen zum Aufbau der Stoffe und zum Teilchencharakter der Materie sowie zur Elektrizitätslehre dazu zählen.

Betrachtet man nur die Vorkenntnisse, die man formal aus dem Physik- und Chemieunterricht voraussetzen kann, so sind vielfältige Anknüpfungspunkte vorhanden, wobei man zwischen Kenntnissen zu einzelnen Atomen, Molekülen usw. und Kenntnissen der Stoffeigenschaften unterscheiden kann.

Aus dem Kurs "Atomphysik" und aus dem Chemieunterricht können Kenntnisse über den Aufbau verschiedenener Atome vorausgesetzt werden - zumindest was die Zahl der Nukleonen und der Elektronen angeht und die Verteilung der Elektronen auf verschiedene Schalen. Aus dem Chemieunterricht sollte die gedankliche Trennung eines Atoms in einen Atomrumpf und Valenzelektronen bekannt sein. Spezielle Kenntnisse zu einem einfachen Atom (Wasserstoffatom) können mit einem quantenmechanischen Atommodell erworben werden: Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Energie des Elektrons in verschiedenen Zuständen.

Vielfach getrennt davon und ohne theoretischen Hintergrund sind Kenntnisse über Stoffeigenschaften zu sehen. Es wird zwischen elektrischen Leitern und Nichtleitern unterschieden, wobei aber nur eine eingeschränkte Generalisierung vorgenommen wird: Metalle leiten generell, bei jedem anderen Stoff muß es überprüft werden.

Die Erklärung der Leitfähigkeit wird auf der Basis der beweglichen Ladungsträger geleistet. Im Chemieunterricht der Sekundarstufe I wird im allgemeinen die Leitfähigkeit von Salzwasserlösungen (bewegliche Ionen) behandelt, aber nicht die Leitfähigkeit von Metallen. Im Physikunterricht werden dagegen fast nur Metalle als Leiter eingesetzt, deren Leitfähigkeit über ein einfaches Elektronengasmodell erklärt wird. Ein Kriterium für die Entscheidung, ob ein Stoff bewegliche Ladungen hat oder nicht, ist im wesentlichen nur die Zahl der Valenzelektronen: Stoffe, deren Atome zu wenig Valenzelektronen besitzen, um die Edelgaskonfiguration durch eine Molekülbildung zu erreichen, bilden Metallkristalle, in denen die Valenzelektronen allen Atomen gleichzeitig angehören. Damit verbunden ist die Beweglichkeit der Elektronen als Ladungsträger, daraus folgt die elektrische Leitfähigkeit der Metalle.

Es wird im wesentlichen nur unterschieden zwischen Leiter und Nichtleiter, wobei die Zwischenwerte eher verloren gehen. Eine theoretische Vorstellung, die zum Verständnis der Halbleiter beiträgt, kann von dem vorherigen Unterricht ausgehend nicht erwartet werden. Das Elektronengasmodell leistet das nicht, weil es nur bewegliche, nichtlokalisierte oder unbewegliche, lokalisierte Ladungen kennt.

Die anderen Eigenschaften von Festkörpern (optische, mechanische und thermische) dürften mehr vom Phänomen her bekannt sein. Sie sind kaum Inhalt des Physikunterrichts, werden jedenfalls nicht hinterfragt. Evtl. können Farbe, Schmelz- und Siedepunkte als Eigenschaften zur Charakterisierung eines Stoffes im Chemieunterricht behandelt worden sein. Man kann davon ausgehen, daß aus dem alltäglichen Umgang mit Stoffen vielfältige Stoffeigenschaften bekannt sind, aber nicht problematisiert und auf den mikroskopischen Aufbau der Stoffe zurückgeführt werden.

Mit einer derart rigiden Atomismus-Vorstellung gerät man im normalen Chemieunterricht nicht so sehr in Schwierigkeiten wie in der Physik. Im Chemieunterricht werden schwerpunktmäßig chemische Reaktionen betrachtet und auf Teilchenprozesse zwischen einzelnen Atomen, Molekülen, Ionen oder Radikalen zurückgeführt. Chemische Reaktionen kann man als Umorientierungen von Atomen auffassen, bei denen die Atome aber als Individuen weitgehend bestehen bleiben (Baukastenprinzip). Eigenschaften werden zur Charakterisierung der Stoffe eingesetzt und in erster Linie auf die Struktur der einzelnen Moleküle zurückgeführt, nicht aber auf deren Ordnung.

Wesentlich für die Planung eines Unterrichts über das Verhalten von gebundenen Elektronen dürften die folgenden Aspekte des Schülervorverständnisses sein:

- Elektronen und auch Photonen sind in erster Linie Teilchen. Welleneigenschaften besitzen zunächst keine Bedeutung, später unklare Bedeutung. Sie werden nur soweit, wie unbedingt nötig, herangezogen.

- Aus der Wellenlehre wird Interferenz meist als gegenseitige Auslöschung mehrerer Wellenzüge aufgefaßt, weniger als Verstärkung.
- Stehende Wellen bereiten formal wenig Probleme. Es kann aber sein, daß mit stehenden Wellen ein Hin- und Herschwingen der Elektronen assoziiert wird.
- Wenn die Welleneigenschaften akzeptiert werden, können Wahrscheinlichkeitsaussagen damit gedeutet werden.
- Wahrscheinlichkeit wird von vielen Schülern als Häufigkeit akzeptiert, von einigen wird sie als Ungenauigkeit aufgefaßt.
- Die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation wird im wesentlichen für Meßfehler verantwortlich gemacht.
- Die vorunterrichtlichen Modellvorstellungen zum Atom beschränken sich auf ein Planetenmodell in Analogie zu Bohr oder Rutherford.
- Schüler benutzen für verschiedene Zwecke verschiedene Modelle zum gleichen Gegenstandsbereich nebeneinander.
- Die Stabilität von Atomen ist für Schüler befriedigend rein mechanisch begründet.
- Bei Elektronenbahnen muß man mit einem sehr stabilen Vorverständnis rechnen, das den Elektronen im Atom eine Kreisbahn zuschreibt. Ein Bahnverbot kann als das Verbot einer Kreis- oder Ellipsenbahn aufgefaßt werden, während andere Bahnen (z.B. eine wellenförmige) möglich sind.
- Energie gilt als zentrale Größe, über die man genaue Aussagen machen kann. Der Begriff wird vielfältig und nicht immer in klarer Weise verwandt (Clusterbegriff).
- Der Zustand als zentraler Begriff wird im Zusammenhang mit diskreten Energieniveaus akzeptiert.
- Die Quantelung der Energie kann mit einem Vorverständnis kollidieren, das jeder Energie eine Wirkung zuschreibt.
- Erhaltungssätze nehmen nicht nur für die Energie eine zentrale Rolle ein, sondern auch für jede Art von Quantenobjekten (Elektronen, Photonen).

Schülervorverständnis und numerisches Verfahren

Elektronen in stationären Zuständen sind wesentlich durch ihre Eigenfunktion und den Energieeigenwert charakterisiert. Die Kenntnis der Eigenfunktion $y(x)$ erlaubt über die Berechnung von $y^2(x)$ Aussagen zur räumlichen Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Diese Größen lassen sich mit dem Potentialtopfansatz für gebundene Elektronen aus der (angenommenen) Kenntnis des ortsabhängigen Potentials mit der Schrödingergleichung bestimmen. Lösungen der Schrödingergleichung sollen mit Hilfe des Rechners numerisch gesucht werden. Dabei wird die lokale Krümmung der Eigenfunktion $y(x)$ auf lokale Größen (Potential $V(x)$ und Eigenfunktionswert $y(x)$) zurückgeführt. Solche numerischen

Lösungsmöglichkeiten von komplizierten Gleichungen sind typisch für den Einsatz des Rechners im Physikunterricht.

Für die Untersuchung gebundener Elektronen mit dem Potentialtopfansatz ist der Begriff des Zustandes zentral. Die Stabilität von Zuständen wird von Schülern nicht angezweifelt. Die Beschreibung von Zuständen ist im Schülervorverständnis positiv besetzt. Sie sind etwas Handfestes nach all den Negativaussagen, die mit der Heisenbergschen Unschärferelation verbunden sind (Man kann nicht ..., man darf nicht ...).

Das Zurückführen der Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf lokal wirksame Größen (das Potential) hat vom Ansatz her Ähnlichkeit mit klassischen Gebieten der Physik, die im Unterricht vorher behandelt wurden oder von Alltagsphänomenen her bekannt sind. Beispiel dafür ist die Feldphysik, Kraftwirkungen im Feld sind ortsabhängige Effekte, die z.B. Einfluß auf die Geschwindigkeit von Objekten nehmen.

Das Schülervorverständnis zur Physik ist allgemein von einem Ursache-Wirkungs-Denken geprägt (SCHECKER 1985), dieser Ansatz kommt dem entgegen, indem er mögliche Zustände eindeutig vorhersagt. Welcher Zustand bei der Messung realisiert wird, läßt sich mit der Angabe einer Wahrscheinlichkeit vorhersagen ebenso wie sich für den Ort, an dem man das Elektron bei einer Messung antreffen wird, nur eine Wahrscheinlichkeitsaussage machen läßt. Ansatzpunkt wäre also das Ursache-Wirkungs-Denken, daß die eindeutige Charakterisierung von Zuständen erlaubt, das dann in der Quantenphysik allerdings noch durch Wahrscheinlichkeitsaussagen ergänzt und relativiert werden muß.

Vergleicht man den numerisch geprägten Ansatz mit der durch den Umgang mit Operatoren geprägten Darstellungsweise in einführenden Lehrbüchern zur Quantenphysik auf Hochschulniveau, so ist der Zugang gewissermaßen genau umgedreht: Mithilfe der Operatoren gewinnt man bei einer als bekannt angenommenen ψ -Funktion die Erwartungswerte für prinzipiell meßbare Größen wie die Energie, den Impuls und den Ort (über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Bei dem dargestellten numerischen Verfahren gewinnt man aus den bekannten Erwartungswerten für die Energie und der ortsabhängigen Potentialfunktion die ψ -Funktion, mit deren Hilfe sich dann Aussagen zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit gewinnen lassen.

Dem Ursache-Wirkungs-Denken dürfte der Umgang mit Operatoren sehr wenig entsprechen: Woher sind geeignete ψ -Funktionen bekannt, was soll man sich unter einem Operator vorstellen? Der alternative, numerische Ansatz gibt jedoch durch das Potential praktisch ein "Feld" vor, in dem sich die Elektronen gemäß der Schrödingergleichung "verhalten" und eine dementsprechende Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung einnehmen. Die Bedeutung der ψ -Funktion wird dadurch stark eingeschränkt: sie dient nur noch dazu, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu ermitteln. In der durch Operatoren geprägten Darstellung dient sie jedoch zur Ermittlung von verschiedenen Erwartungswerten. Diese verschiedenen Möglichkeiten kann man in der Schule jedoch keinesfalls ausnutzen, so daß die Vorteile der

Operatoren nicht zum Tragen kommen, während die begrifflichen Schwierigkeiten relativ groß sind. Mit dem numerischen Ansatz beschränkt man sich auf Aussagen zur Energie und Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Eigenzuständen.

2.2.3. Konsequenzen für die Planung von QM-Unterricht

SCHECKER zeigt zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten auf, wie das Vorverständnis der Schüler bei der Unterrichtsplanung berücksichtigt werden kann. Die erste Möglichkeit bezeichnet er mit "Umgestaltung der Sachstruktur:

Abstimmung der Sachstruktur auf Schülervorstellungen, Umgehung von als besonders vermittlungsproblematish erkannten Teilen, vertieftes Eingehen auf Elemente, bei denen große Differenzen zu Schülerpräkonzepten bestehen, Anknüpfung an im Sinne der Physik ausbaufähige Präkonzepte."

Die zweite Möglichkeit zielt auf eine "Veränderung der Methodik des Physikunterrichts:

Explizierung von Vorverständniselementen im Unterricht. Den Schülern wird Gelegenheit gegeben, ihre eigenen Beobachtungen und Interpretationsansätze zu artikulieren. Schüler erhalten phasenweise die Möglichkeit, weitgehend unbeeinflusst eigene Fragestellungen zu entwickeln und zu verfolgen. Unterschiede zu physikalischen Denkrahmen und Präkonzepten werden im Unterricht explizit behandelt." (SCHECKER 1985, S.14)

Versteht man unter Anpassung der Sachstruktur an das Vorverständnis, daß im Sinne der Physik ungeeignete Schülervorstellungen umgangen werden, so ist das sicherlich ein fragwürdiges Berücksichtigen des Vorverständnisses, da diese Konzepte nicht bearbeitet werden und relativ unverändert bestehen bleiben. Auch wenn es dem Schüler gelungen ist, daneben ein physikalisch richtiges Konzept aufzubauen, kann er doch immer wieder das alte Konzept zu Handlungsorganisation heranziehen.

Man beobachtet immer wieder im Unterricht, daß Schüler bei bestimmten Aufgabenstellungen physikalisch angemessen argumentieren und bei einer - aus der Sicht des Lehrers vergleichbaren Situation - ganz anders argumentieren. Es werden nebeneinander zwei verschiedene Konzepte herangezogen, da die Situationen nicht als gleichwertig erkannt werden. Auch nach dem Unterricht wird das alte vorunterrichtliche Konzept benutzt. Diese Gefahr besteht besonders dann, wenn man versucht, die Schülerkonzepte zu umgehen, die aus der Sicht des Lehrers ungeeignet sind. Ein derartiges Umgehen mit dem Schülervorverständnis wird durch den Begriff "misconception" nahegelegt, der in der englischsprachigen Literatur gebräuchlich ist.

Eine Orientierung des Unterrichts am Vorverständnis der Schüler eröffnet ihnen die Chance, die eigenen Konzepte als erweiterungsbedürftig zu erkennen. Wenn größere Differenzen der Präkonzepte der Schüler zum angestrebten Konzept bestehen, ist es sinnvoller, den Schülern Erfahrungen zu ermöglichen, die wenigstens teilweise noch mit den Präkonzepten bearbeitet

werden können als die Präkonzepte zu umgehen. Die Vorverständnisuntersuchungen zeigen auch auf, an welchen Stellen Erfahrungsdefizite bestehen. Der am Vorverständnis orientierte Unterricht wird hier verstärkt entsprechende Erfahrungen ermöglichen.

Für einen Unterricht, der das Vorverständnis berücksichtigt, sollten dabei bevorzugt Inhalte ausgewählt werden, die geeignet sind, zum Ausbau und zur Differenzierung von vorhandenen, vom Lehrer als ausbaufähig erkannten Präkonzepten beizutragen. Damit verbunden ist auch die Auseinandersetzung mit anderen Konzepten, sei es als Abgrenzung oder Verknüpfung, um das unvermittelte Nebeneinander von Alltagskonzept und "Physikkonzept" zu verhindern.

Berücksichtigt man das Vorverständnis der Schüler in dieser Art bei der inhaltlichen Planung, so dürfte die Befürchtung von SCHECKER, daß das Wissen des Lehrers um das Vorverständnis der Schüler den Dialog zwischen Lehrern und Schülern verhindert, ungerechtfertigt sein.

Mit einer am Schülervorverständnis orientierten inhaltlichen Planung verbunden ist praktisch immer eine veränderte Methodik, die den Schülern Gelegenheit gibt, ihre Vorstellung zu artikulieren. Sie läßt sich von der inhaltlichen Seite nicht trennen, da der Lehrer nur dann das Schülervorverständnis seiner Schüler kennenlernen kann, wenn er ihnen Raum dafür gibt.

Inhaltliche und methodische Aspekte sind aber auch verknüpft, wenn der Lehrer die eigenen Entscheidungen transparent macht und es deutlich wird, daß die gewählte physikalische Sichtweise nur eine von mehreren möglichen ist. Selbst innerhalb der Physik gibt es nicht nur eine mögliche Sichtweise, sondern immer mehrere. Die Wahl des Aspekts ist einerseits vom Unterrichtsarrangement her verbunden mit der unterrichtlich (als physikalisch definierten) Problemstellung und andererseits vom Schüler her mit den vorhandenen (dem Physikunterricht, anderen Fächern oder mehr dem Alltag zugeordneten) Konzepten.

Die Veränderung der Methodik des Physikunterrichts in Richtung eines explizit am Vorverständnis orientierten Unterrichts²⁴ kann nur eine Ergänzung bei der Berücksichtigung des Vorverständnisses sein, sie umfaßt nur wenige Unterrichtsstunden. An einigen kritischen Stellen - besonders zu Beginn einer Unterrichtseinheit - kann es sinnvoll sein, wenn von umfangreichen und wirkungsvollen Präkonzepten ausgegangen werden muß. Als Beispiel sei hier das Kraftkonzept in der Mechanik genannt, das SCHECKER in seiner Arbeit untersucht.

Unabhängig davon, wie man die Sachstruktur an das Schülervorverständnis anpaßt, ist immer eine Methodik erforderlich, die der Explizierung von Vorverständniselementen Raum gibt. Nur so kann der Lehrer davon überhaupt Kenntnis erhalten. Die von SCHECKER alternativ

²⁴ Zur Methode des expliziten SVU (am Schülervorverständnis orientierter Unterricht) s. H. NIEDDERER, H. SCHECKER: Ziele und Methodik eines wissenschaftstheoretisch orientierten Physikunterrichts; in: Der Physikunterricht 16 (1982), S.58

In einem solchen Unterricht wird den Schülern über einen längeren Zeitabschnitt hinweg (mehr als eine Unterrichtsstunde) Gelegenheit gegeben, einen Versuch auf der Basis ihres eigenen Vorverständnisses zu deuten. Im Anschluß wird ihnen die wissenschaftlich anerkannte Deutung bekanntgegeben, evtl. auftretende Parallelen von Schülerdeutungen mit solchen in historischen Quellen werden durch Texte belegt und diskutiert.

gezeigten Möglichkeiten der Berücksichtigung des Vorverständnisses bei der Unterrichtsplanung sind keine Alternativen, die sich gegenseitig ausschließen. Vielmehr sind sie getrennt voneinander gar nicht realisierbar.

Das Vorverständnis zur Quantenmechanik ist geprägt durch die Art seiner Quellen: Schule und Massenmedien. Was fehlt, ist der direkte Alltags- und Handlungsbezug. Auch nach dem Unterricht bleibt diese Schwierigkeit bestehen: das Quantenkonzept kann sich im Gegensatz zur klassischen Physik kaum im Alltag bewähren und ausschärfen. Die Phänomene selbst sind nicht von vornherein als quantenmechanische Phänomene erkennbar (z.B. Farbe, Leitfähigkeit). Das Experiment muß erst die reinen, physikalischen Phänomene schaffen, wie es die Zurückführung der Farbe auf die Absorption bestimmter Wellenlängen des Lichts ist. Es schafft einen physikalischen Zugang zu den Phänomenen und legt es den Schülern nahe, ein physikalisches Konzept - z.B. die Quantenmechanik - zur Erklärung zu nutzen. Erst das als physikalisch erklärungsbedürftig dargestellte Phänomen - die Absorption von Licht bestimmter Wellenlänge - ist dann quantenmechanisch erklärbar.

Die Lebenswelt prägt das Vorverständnis aber derart, daß Widersprüche zwischen zwei verschiedenen Konzepten (wie Welle und Teilchen) nicht unbedingt als Gründe für die Entwicklung eines neuen Konzepts angesehen werden: Es wären eben Theorien für zwei verschiedene Bereiche, die nichts miteinander zu tun haben. Man kann je nach Auslegung der Situation mal das eine oder mal das andere heranziehen. Die klassische dualistische Interpretation mag zwar physikalisch inadäquat sein, muß aber Schüler aufgrund ihrer Alltagserfahrungen nicht unbedingt vor unlösbare Probleme stellen.

Soll die Quantenmechanik gelernt werden, müssen Situationen geschaffen werden, in denen das Quantenkonzept zur Auslegung der Situation und zur Handlungsorganisation erfolgreich ist. Es darf nicht einmal der Wellen- und ein anderes Mal der Teilchenaspekt betont werden, da so das Springen zwischen Theorien begünstigt wird. Beide Aspekte zusammen in ihrer Synthese gehören zum Konzept Quant. Um im Umgang damit eine gewisse Sicherheit zu erreichen, muß der Quantenmechanikunterricht selbst neben der beschreibenden und deutenden Ebene eine operationale Ebene enthalten. Aus einer solchen Sicht sind also die Anwendungen in der Quantenphysik ein wesentlicher Bestandteil des Unterrichts, um Lernen zu ermöglichen.

Erst in der Anwendung zeigt sich die Brauchbarkeit von Konzepten und die Schüler sind von dem Erfolg ihres Lernprozesses überzeugt. VON GLASERSFELD berücksichtigt diese Komponente, indem er die Forderungen an einen erfolgreichen Unterricht so zusammenfaßt:

"More important still, we shall have to create at least some circumstances where the students perceive the possibility of experiencing the pleasure of finding that a conceptual model they have constructed is, in fact, an adequate and satisfying model in a new situation. Only the experience of such successes and the pleasure they provide can motivate a learner intellectually for the task of constructing further conceptual models." (VON GLASERSFELD 1989, S. 137)

Die Inhalte für eine entsprechende Unterrichtsphase sollten so ausgewählt sein, daß zur erfolgreichen Handlungsorganisation das Konzept "Quant" und nicht z.B. Welle oder Teilchen herangezogen wird. Anders ausgedrückt: Die Phänomene sollten so beschaffen sein, daß zu ihrer Erklärung das Quantenkonzept am erfolgreichsten ist. Es reicht nicht aus, einmal zu demonstrieren, daß Elektronen Beugungsphänomene zeigen und daß Lichtquanten einen Impuls haben, damit würde die schon fast klassische, dualistische Interpretation der Versuche nur unterstützt. Am besten wäre es, Phänomene auszuwählen, zu deren adäquater Einordnung möglichst viele Elemente des Quantenkonzepts herangezogen werden müssen.

Die Generalisierung von Erkenntnissen ist für Schüler problematisch, da sie Situationen nicht als vergleichbar ansehen, die vom Lehrer oder Physiker als ähnlich gesehen werden. Insbesondere gilt das für experimentelle Ergebnisse, die für Schüler an den Kontext gebunden sind:

"To a scientist the results of an experiment give general information about a class of phenomena; the particular objects and apparatus used are seen to 'stand for' a range of situations. Children, on the other hand, may not see the particular features of a given experimental arrangement in such general terms and as a consequence what they learn from an experiment may be restricted to the particular context in which it was performed. Opportunities for pupils to check out the range and limits of applicability of experimental results are therefore important. In this way pupils may gain confidence in new ideas and see them as useful." (DRIVER 1985, S.200f.)

Um Sicherheit innerhalb des Konzepts zu gewinnen, müssen auch die Grenzen ausgelotet werden, der Geltungsbereich muß überprüft werden. Darin drückt sich aus, daß das Konzept kein endgültiges sein kann, sondern sich weiterentwickelt, indem es in einer Reihe von neuen Situationen ausprobiert wird.

In der Quantenphysik ist die Erklärung von experimentellen Ergebnissen nicht so direkt möglich wie in anderen Bereichen der Physik. Der Weg vom beobachteten Phänomen zur Deutung oder Erklärung ist ziemlich lang, wodurch die Physik an Anschaulichkeit verliert. Gerade deshalb kann man von den Schülern nicht erwarten, daß sie die Generalisierung von alleine leisten und selbständig erkennen, auf welche Phänomene das Quantenkonzept sich zur Erklärung anwenden läßt. Es ist eher unwahrscheinlich, daß Schüler das Quantenkonzept z.B. in der Chemie selbständig anwenden, da sie die Situationen nicht als vergleichbar interpretieren. Werden aber im Physikunterricht selbst einige chemische Phänomene gezeigt und quantenphysikalisch erklärt, sollte den Schülern eine Generalisierung leichter fallen. Gleichzeitig wird gezeigt, daß mehrere gleichwertige Zugänge möglich sind und die Wahl des Standpunktes die Sichtweise kanalisiert und bestimmte Konzepte favorisiert. Bestimmte Phänomene, die vom Vorverständnis der Schüler her z.B. der Chemie zugeordnet werden, erlangen in einer physikalischen Betrachtung eine ganz andere Deutung. Die Verträglichkeit mit der chemischen Deutung ist aber gegeben, so daß auch die der Deutung zugrundeliegenden Konzepte verträglich sind und miteinander verknüpft werden können.

Für den verfolgten Ansatz zur Beschreibung von gebundenen Elektronen mit einem einheitlichen Modellansatz ist eine Vorstellung von Atomen, die dem Bohrschen Atommodell entspricht wenig geeignet. Die Anschaulichkeit dieses Modells ist so groß und die Einwände gegen ein solches Modell (Unbestimmtheitsrelation, elektromagnetische Instabilität) werden so wenig vom Vorverständnis gestützt, daß es ein nahezu aussichtsloses Unterfangen ist, aus diesem Modell heraus eine quantenmechanisch mehr adäquate Vorstellung vom Atom zu entwickeln.

Erfolgversprechender ist da der Weg, von dem ebenfalls sehr stark ausgeprägten, klassischen Teilchenkonzept auszugehen und auf den für Schüler relativ einfach zugänglichen Zustandsbegriff hinzuarbeiten. Mit der Wahrscheinlichkeit als Häufigkeit kann zunächst für freie Elektronen ein Einstieg in die Mikrophysik erfolgen. Quantenmechanik würde sich so als Physik der Mikroteilchen, für die die Unbestimmtheitsrelation gilt, von der klassischen Physik abgrenzen lassen.

In Analogie zur makroskopischen Physik würde dann das Verhalten von Quanten unter dem Einfluß von Feldern untersucht (gebundene Elektronen). Als neues Element käme die Quantelung hinzu, diskrete Zustände zur Charakterisierung von Quantensystemen werden eingeführt. Durch Querverbindungen insbesondere zum Vorverständnis von Wellen können Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und Energieeigenwerte veranschaulicht werden. Damit wäre ein Einstieg in die Quantenmechanik gegeben, der eine ausbaufähige Basis für die Beschreibung und Erklärung der Eigenschaften von Quantenobjekten darstellt.

Bei der Beschreibung gebundener Elektronen kann der Begriff des Zustandes eine zentrale Rolle einnehmen. Schüler neigen eher dazu, Phänomene durch die Zuordnung von absoluten Eigenschaften zu Objekten als durch die Wechselwirkung zwischen den Elementen eines Systems zu beschreiben (DRIVER 1985, S. 194). Eine Zustandsbeschreibung gebundener Elektronen über Eigenfunktionen (und damit verbunden die Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und Energieeigenwerte kommt diesem Vorverständnis entgegen. Sie entspricht eher dem Vorverständnis als ein Ansatz, der das Verhalten von Elektronen in verschiedenen experimentellen Situationen in den Vordergrund stellt.

Die Stabilität eines Zustandes ist für Schüler nicht weiter erklärungsbedürftig, wie die Ergebnisse von BETHGE zeigen. Einer Begründung bedürfen eher die Übergänge zwischen den stabilen Zuständen als die Zustände selbst: "This tendency to consider changing rather than equilibrium states is perhaps understandable in terms of what children think it is necessary to explain. It reflects an important aspect of children's causal reasoning, namely that change requires an explanation, it requires them to postulate a mechanism however simple to link different states of a system in time; equilibrium situations on the other hand, because there is no change with time, do not require explanation - they are 'how things are'." (DRIVER 1985, S. 95)

Bezieht man diese Aussagen auf die Quantenphysik, so sind die natürlich vorkommenden und selbstverständlichen Systeme solche mit gebundenen Elektronen (Elektronen in Atomen und besonders in chemischen Verbindungen) und nicht die freien Elektronen. Die relativ größere Stabilität der chemischen Verbindungen gegenüber den freien Elektronen (und auch gegenüber den meisten Atomen) steht außer Frage. Insofern ist es verständlich, wenn Schüler die Stabilität von Atomen und Molekülen als wenig erklärungsbedürftig befinden.

Ein größeres Interesse dürften dann Eigenschaften erwecken, die durch Übergänge zwischen den Zuständen erklärt werden können. Die Kenntnis über die Zustände selbst ist nötig, um die Übergänge beschreiben zu können. Experimente ermöglichen es, durch die Wechselwirkung des quantenmechanischen Systems mit der Umgebung Übergänge zwischen den Zuständen zu bewirken. Durch die Kenntnis der Zustände können die Phänomene erklärt werden, wobei nicht für jedes Experiment alle Attribute des Zustands zur Erklärung herangezogen werden müssen. Für die Spektroskopie kann z.B. die Energie der Zustände zur Erklärung ausreichen.

Gerade weil die Gefahr besteht, daß Schüler zwischen verschiedenen Erklärungsansätzen springen und verschiedene Konzepte nebeneinander benutzen, ist es angemessener, den Aspektcharakter der Erkenntnis nicht mit dem Objekt "Quant" zu verbinden, sondern auf die Ebene der Phänomene zu verlagern. Ein Phänomen wie der Glanz einer Metallkugel kann auf verschiedene Arten gedeutet werden: technisch, künstlerisch, chemisch, physikalisch.... Mit der bewußten Wahl der Blickrichtung werden viele andere Aspekte zur Untersuchung des Phänomens ausgeschaltet. Legt man sich auf die Blickrichtung (und damit auf ein bestimmtes Konzept) fest, dann sollte man auch innerhalb dieses Bereiches konsistent argumentieren. Für die physikalische Deutung des Metallglanzes auf der Basis der Quantenphysik benötigt man in erster Linie die Energien der Zustände. Auf der Basis der Quantenphysik könnte man zwar auch Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen machen, man benötigt sie aber nicht und kann sie auch nicht mit den experimentellen Arrangements zum Metallglanz überprüfen. Jedes Experiment liefert eben nur ganz bestimmte Informationen, die von der Fragestellung abhängen.

Innerhalb der Quantenphysik gebundener Elektronen nimmt der Begriff Zustand eine zentrale Stellung ein. Will man dieses im Unterricht vermitteln, so müssen einerseits Beispiele gesucht werden, die dieses illustrieren, andererseits muß ein theoretischer Ansatz für gebundene Elektronen gesucht werden, der auf einer für Schüler faßbaren Ebene die Bedeutung des Zustandsbegriffs erklärt. Er soll Informationen über Energieeigenwerte und gleichzeitig über Aufenthaltswahrscheinlichkeiten liefern, da diese beiden Größen zur Kennzeichnung eines elektronischen Zustand geeignet sind.

Für gebundene Elektronen können mit einem einfachen Ansatz (Potentialtopf) die beiden Aspekte der Energieeigenwerte und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in ihrer Kopplung untersucht werden. Durch eine Variation des Potentialverlaufs können verschiedene Systeme modelliert werden. Die Ergebnisse können mit makroskopischen Eigenschaften in Verbindung

gebracht werden, wobei im Idealfall quantenmechanische Erklärungen für verschiedene physikalische und chemische Erscheinungen gegeben werden.

2.2.4. Idee für einen Unterrichtsgang

Grob skizziert könnte ein am Vorverständnis orientierter Unterrichtsgang so aussehen:

- Anknüpfen an das vorhandene Teilchenkonzept der makroskopischen Physik.
- Gültigkeit für den mikroskopischen Bereich relativieren unter Berücksichtigung von Vorverständniselementen wie:
 - Energie als Erhaltungsgröße
 - Kenntnisse aus der Wellenlehre
 - Wahrscheinlichkeitsbegriff aus der Statistik
 - Modellbegriff
 - Rolle und Aufgaben der Wissenschaft Physik
- Das Objekt Quant als Denkmodell vorstellen in Abgrenzung zu klassischen Teilchen.
- Bewährung des Modells bei der Erklärung von Phänomenen. Die Phänomene sind so auszuwählen, daß sowohl Wellen- als auch Teilchenaspekt von Bedeutung sind und die Phänomene nicht mit dem Bohrschen Atommodell erklärbar ist.
 - Nicht die Stabilität von Atomen sollte als erstes Beispiel für die Anwendung der Quantenmechanik am Anfang stehen, da diese im Vorverständnis der Schüler als selbstverständlich angenommen wird und - wenn sie überhaupt als erklärungsbedürftig angesehen wird - mit einem Planetenmodell zufriedenstellend geklärt ist und so nicht die Notwendigkeit eines quantenmechanischen Modells gesehen wird.
 - Farbstoffe (eindimensionaler Potentialtopf) an den Beginn stellen, da ein interessantes Phänomen (Farbe) mit wenig experimentellem Aufwand innerhalb des Modellansatzes befriedigend geklärt werden kann. Die bewußte Analogie zur klassischen Physik stehender Wellen ermöglicht erneut den Rückgriff auf bestehende Schülerkonzepte. Diese können sich durch Auseinandersetzungen mit quantenmechanischen Forderungen weiterentwickeln und ausdifferenzieren.
 - Erweiterung des Modells auf 3 Dimensionen und kompliziertere Potentialverläufe führt zum Atom. In dieser Phase ist expliziter am Schulervorverständnis orientierter Unterricht sinnvoll, so daß Schüler eine Chance haben, ein Orbitalmodell des Atoms als Alternative zum Bohrschen Atommodell zu sehen, die begründet und leistungsfähig ist.
 - **Anwendung** auf andere Potentiale, um allgemeine Gültigkeit zu zeigen.
 - Verknüpfung z.B. über den Begriff der Polarität zu Alltags- und Schulkenntnissen über makroskopische Stoffeigenschaften.
 - Verknüpfungen zur Chemie, um dort gelernte Theorien über Bindung und Struktur besser zu verstehen.
 - weitere Verknüpfungen zu anderen Bereichen der Physik (Festkörperphysik)

3. Moleküle

Moleküle sind elektrisch neutrale Systeme aus mehreren Atomkernen und den dazugehörigen Elektronen. Eine konsequente Anwendung der Quantenmechanik auf diese Systeme ist möglich und das Beschäftigungsgebiet der Quantenchemie, die ein wichtiges Gebiet der Wissenschaft Chemie geworden ist. Schon in einem frühen Stadium der Entwicklung der Quantenmechanik wurden die Möglichkeiten, aber auch die Schwierigkeiten ²⁵ vorhergesehen: "Die fundamentalen physikalischen Gesetze für eine mathematische Theorie eines großen Teils der Physik und für die gesamte Chemie sind damit vollständig bekannt. Die Schwierigkeit ist nur, daß die Anwendung der Gesetze zu Gleichungen führt, welche für eine Lösung zu kompliziert sind." (DIRAC 1929, S.713)

Das Programm der Beschreibung von Molekülen durch die Quantenmechanik ist mit großen Schwierigkeiten behaftet, da sich Moleküle wegen der großen Zahl der wechselwirkenden Elemente nicht durch ein Gleichungssystem mit geschlossenen Lösungen, sondern nur durch Näherungsmethoden beschreiben lassen. Die verschiedenen Näherungsmethoden der Quantenchemie und -physik unterscheiden sich nicht nur in dem Grad der Berücksichtigung von Wechselwirkungen, sondern auch in der Herangehensweise an das Problem der Beschreibung eines Moleküls.

Für welchen Ansatz man sich entscheidet, hängt nicht nur von dem Problem ab, das man zu bearbeiten hat. Eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt auch die Gewohnheit und die Erfahrung im Umgang mit einem bestimmten theoretischen Ansatz. Die Güte der Ergebnisse wird wesentlich durch die Zahl der berücksichtigten Wechselwirkungen bzw. Parameter bestimmt.

Ich will versuchen, verschiedene Methoden der Näherung in ihrem Grad der Berücksichtigung von Wechselwirkungen und in der Herangehensweise zu charakterisieren, um dann im nächsten Abschnitt die im Unterricht gebräuchlichen Ansätze unter Einbeziehung des Potentialtopfmodells zur Beschreibung der chemischen Bindung einordnen zu können.

3.1. Beispielhafte Darstellungen in Hochschullehrbüchern für Physik und Chemie

Die Chemie kann zwar im Prinzip auf die Quantenmechanik reduziert werden, die chemischen Systeme sind aber zu komplex, um quantenmechanisch exakt beschrieben werden zu können. Zwar gilt auch hier die Schrödingergleichung, jedoch existieren keine geschlossenen Lösungen mehr, so daß man in jedem Fall geeignete Näherungsansätze finden muß. Man muß bei einer Darstellung der Näherungsmethoden zu Beschreibung von Molekülen nicht nur berücksichtigen, wie sich die verschiedenen Ansätze in der Herangehensweise unterscheiden, sondern auch welche Wechselwirkungen vernachlässigt werden.

²⁵ Das Zitat wurde der Arbeit von Primas (PRIMAS 1985, S.112) entnommen.

Die Quantenchemie ist im Bereich der Näherungsverfahren in den letzten Jahren und Jahrzehnten sehr erfolgreich gewesen und kann heute für nicht zu große Moleküle die Konfiguration der Kerne, die Ladungsverteilung und die Bindungsenergie so gut vorhersagen, daß kaum noch eine Abweichung zu experimentell gewonnenen Daten auftritt.

Der Aufwand, der getrieben wird, läßt sich variieren. Für viele Probleme ist nicht unbedingt eine so große Genauigkeit erforderlich, so daß die Anzahl der zu berücksichtigenden Parameter eingeschränkt werden kann. Jede zusätzliche Näherung verursacht eine Vergrößerung der Ungenauigkeit, aber gleichzeitig eine Verringerung der Rechenzeit. Zunächst stelle ich dar, wie mit den verschiedenen Wechselwirkungen in Näherungsverfahren umgegangen werden kann. Erst danach sollen unterschiedliche Ansätze für die Gewinnung von Näherungslösungen zu Mehrelektronenproblemen verglichen werden.

Es sollen nur die grundlegenden Ideen verschiedener Ansätze umrissen werden, deshalb beschränke ich mich - soweit es möglich und sinnvoll ist - auf zweiatomige Moleküle. Ein zweiatomiges Molekül kann auf zwei unterschiedliche Weisen beschrieben werden: Man kann es als ein System von zwei Atomkernen und einer definierten Anzahl Elektronen auffassen, so daß das System nach außen elektrisch neutral ist. Es kann aber auch als System von zwei Atomen, die miteinander in Wechselwirkung treten, interpretiert werden. Die erste Betrachtungsweise könnte man als eher physikalisch orientiert, die zweite als strukturorientierte, chemisch beeinflusste Herangehensweise bezeichnen. Neben dieser unterschiedlichen Sichtweise eines Molekül beeinflussen die Zahl und Art der berücksichtigten Parameter die verschiedenen Näherungsverfahren. Die Parameter sind im wesentlichen Wechselwirkungen des zu betrachtenden Elektrons mit dem Rest des Moleküls. Hinzu kommen relativistische Effekte und Effekte, die auf die räumliche Ausdehnung des Elektrons zurückzuführen sind. Da die Parameter bei den verschiedenen Näherungsverfahren die gleichen sind, wird ein Abschnitt über Wechselwirkungen des Elektrons mit dem Rest des Moleküls vorausgestellt. Die anderen Effekte werden vernachlässigt.

3.1.1. Arten der Wechselwirkung und Möglichkeiten zu ihrer Vernachlässigung

Eine vollständige Beschreibung des raumzeitlichen Verhaltens des Elektrons als Bestandteil eines Moleküls ist nicht leistbar, da es mit der gesamten Umgebung wechselwirken kann. Zur Beschreibung einzelner Moleküle betrachtet man diese aus praktischen Gründen näherungsweise als abgeschlossene Systeme. Das chemische Verhalten von Molekülen (chemische Reaktion als raumzeitlicher Prozess) ist auf diese Weise rechnerisch nicht zugänglich, da Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülen vernachlässigt werden. In verschiedenen Stufen der Näherung werden bestimmte Wechselwirkungen vernachlässigt oder für eine zeitunabhängige Beschreibung gemittelt. Eine chemische Reaktion kann dann näherungsweise als Übergang zwischen Zuständen gedeutet werden, wobei nur die Zustände

der Berechnung zugänglich sind, der Prozess nicht. Die Untersuchung verschiedener miteinander wechselwirkender Moleküle erfordert einen erheblich größeren Rechenaufwand.

Die Eigenzustände von Elektronen in einem Molekül innerhalb eines Molekülverbands werden durch Wechselwirkungen des Elektrons mit seiner Umgebung innerhalb und außerhalb des Moleküls beeinflusst. Es wirken sich aus:

- die von den Kernen hervorgerufenen Coulombanziehungen,
- die von anderen Elektronen hervorgerufenen Coulombabstoßungen,
- die Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen oder einem Elektron und Nukleon mit gleichem oder unterschiedlichen Spin,
- Coulombwechselwirkungen mit den Atomkernen und Elektronen anderer, benachbarter Moleküle,
- im weiteren Sinne äußere Wechselwirkungen (Elektrische und magnetische Felder, elektromagnetische Strahlung).

Verschiedene Näherungen vernachlässigen bestimmte Wechselwirkungen.

Die Näherung des idealen Gases

Die elementarste Näherung bei der quantenmechanischen Zustandbeschreibung ist, daß man das Molekül als nicht mit anderen Teilchen wechselwirkendes System betrachtet. Diese Bedingung ist nur in bestimmten experimentellen Situationen (Gase in verdünnter Atmosphäre) näherungsweise realisierbar. Durch die Näherung des idealen Gases werden die Wechselwirkungen mit der Umgebung als Störeinflüsse interpretiert, die vernachlässigbar sind. Für die Beschreibung von Zuständen wird das Molekül als abgeschlossenes System behandelt. Prozesse lassen sich so nur noch eingeschränkt beschreiben: sie müssen in eine Reihe von Zuständen zerlegt werden, die sich nach der Störung des nun nicht mehr abgeschlossenen System einstellen. Mit der Näherung des idealen Gases können durchaus energetische Wechselwirkungen eines Moleküls mit der Umgebung berücksichtigt werden, indem der Einfluß der Störungen auf den sich neu einstellenden Gleichgewichtszustand untersucht wird.

Diese Näherung beinhaltet auch, daß von den EPR-Korrelationen zwischen dem als Molekül definiertem System und seiner Umgebung abstrahiert wird. (PRIMAS 1985, S.115) Erst die Vernachlässigung der EPR-Korrelation erlaubt es, Einzelmolekülen eine Existenz zuzuschreiben, die zu Wechselwirkungen mit der Umgebung fähig sind.

Die adiabatische Näherung

In der strengen Form der adiabatischen Näherung betrachtet man das Einzelmolekül praktisch beim absoluten Nullpunkt. Die Bewegung der Kerne (Translation, Schwingung, Rotation) wird

vernachlässigt, so daß keine kinetische Energie der Kernbewegung mehr auftritt. Gleichzeitig ist das durch die Kerne verursachte Potential ist zeitunabhängig.

Born-Oppenheimer-Näherung

Nicht so stark vernachlässigt wird die Kernbewegung in der Born-Oppenheimer-Näherung, die eine Separation von Elektronen "Bewegung" und Kernbewegung vornimmt. (s. dazu BETHGE, GRUBER 1990, S.350f. oder PRIMAS 1984, S.153ff.)

Das Verhältnis der Elektronenmasse m_e zur Kernmasse M geht wegen der vergleichsweise hohen Kernmasse gegen Null. Bewegen sich nun aufgrund einer Temperatur $T > 0$ die Kerne, folgen die Elektronen der Bewegung der Kerne praktisch trägheitslos. Durch den großen Massenunterschied bewegen sich die Elektronen so schnell, daß sie die Kerne als ruhend sehen. Die Kernbewegung kann in der Näherung separiert werden und durch eine eigene Schrödingergleichung für die Kerne ausgedrückt werden, mit der dann das Translations-, Schwingungs- und Rotationsverhalten des Kerngerüsts charakterisiert wird. Schwingungen und Rotationen werden IR-spektrometrisch untersucht, diese Untersuchungstechnik hat große Bedeutung bei Identifizierung von Substanzen, da z.B. bestimmte funktionelle Gruppen von organischen Molekülen bestimmten Absorptionsbanden zugeordnet werden können. Durch die Separation der Kernbewegung können die Schwingungs- und Rotationszustände weitgehend unabhängig von den Eigenzuständen der Elektronen behandelt werden. Umgekehrt kann für die Beschreibung eines elektronischen Eigenzustandes der Zustand der Kerne als quasistationär betrachtet werden.

Ein Vorteil der Born-Oppenheimer-Näherung ist, daß die Beschreibung der Elektronen zeitunabhängig erfolgen kann. Die Verteilung der Elektronen (beschrieben über ψ^2) und deren Energie läßt sich im Ergebnis als Funktion des Kernabstandes darstellen. Der Kernabstand ist in der Chemie eine wohlbekannt GröÙe, die sich experimentell bestimmen läßt; von Schwingungen und Rotationen abstrahiert man, indem die Ruhelage (bei Schwingungen) bzw. der Schwerpunkt (bei Rotationen) der Kerne ihre Koordinaten bestimmt. Da die Schrödingergleichung für das Molekül separiert werden kann in eine Teilgleichung für die Kerne und eine für die Elektronen, ist die Wellenfunktion des Moleküls gleich dem Produkt aus der Wellenfunktion für die Kerne und die Elektronen. Für die Berechnung der Gesamtenergie des Moleküls kann dann die elektronische Energie und die Coulombenergie der Kerne addiert werden. Die kinetische Energie der Kerne kann für die Diskussion der chemischen Bindung vernachlässigt, wenn nur stationäre Zustände bei einer bestimmten Kernkonfiguration untersucht werden. Für die Beschreibung von chemischen Reaktionen und zur Diskussion von kinetischen Prozessen wird aber der Einfluß der kinetischen Energie des Kerngerüsts (verursacht durch Translation, Vibration und Rotation) größer, so daß er nicht vernachlässigt werden kann.

Mit der Born-Oppenheimer-Näherung ist eine wesentliche Voraussetzung dafür geschaffen worden, daß die Quantenmechanik für den Chemiker überhaupt anwendbar wurde. Die Strukturformeln geben mit der zusätzlichen Angabe von Bindungslängen und Bindungswinkeln ein sehr genaues Bild von dem Kerngerüst. Die Elektronen tauchen in der klassischen Strukturformel nur am Rande (als freie oder bindende Elektronenpaare) auf. Mit Hilfe der Quantenmechanik kann bei Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung die Verteilung der Elektronen innerhalb des durch die Kerne aufgespannten Gerüsts untersucht werden.

Vernachlässigung der magnetischen Wechselwirkungen

Magnetische Wechselwirkungen mit Elektronen werden durch den Bahndrehimpuls und den Spin der Elektronen verursacht. Auch der Spin der Kernteilchen bewirkt magnetische Wechselwirkungen. Eine vollständigere Berücksichtigung der magnetischen Wechselwirkungen wird erst durch die Quantenelektrodynamik möglich.

Näherung unabhängiger Teilchen:

Bei dieser Näherung wird ein Teilchen (ein Elektron) im Potential aller anderen Bestandteile des Moleküls betrachtet. In das Potential können alle Wechselwirkungen des Elektrons mit seiner molekularen Umgebung hineingerechnet werden. Mit einer solchen Einteilchennäherung kann für jedes einzelne Elektron des Moleküls der Eigenzustand beschrieben werden. Für jedes der Elektronen kann man ein unterschiedliches Potential annehmen, das durch alle Kerne des Moleküls und durch die restlichen Elektronen verursacht wird. Man kann die Wechselwirkungen auf die elektrostatische Wechselwirkungen beschränken (einfaches Verfahren) oder auch noch um die magnetische Wechselwirkungen erweitern. Einteilchennäherungen ermöglichen es erst, iterative Rechenverfahren zur Bestimmung von Elektronenkonfigurationen anzuwenden. Man kann bei einem gegebenen Potential für den Zustand n die Energie E_n und die Eigenfunktion $\psi(n)$ bestimmen. Das Ergebnis der Rechnung für alle $n-1$ Elektronen kann das Potential für das n -te Elektron korrigieren, so daß auf der Basis des geänderten Potentials ein neuer Durchgang zur Berechnung der Eigenzustände gestartet werden kann etc. .

3.1.2 Verschiedene Näherungsmethoden zur Beschreibung von einfachen Molekülen

Ein Molekül kann man aus zwei grundsätzlich verschiedenen Sichtweisen heraus darstellen (s. dazu z.B. SCHMIDTKE 1987, S.149 ff.).

Typ 1: Ein Molekül besteht aus Atomen, die miteinander in Wechselwirkung treten. Jedes Elektron stammt von einem bestimmten Atom, kann aber mit den anderen Atomen wechselwirken.

Typ 2: Ein Atom ist ein System von Atomkernen und Elektronen. Jedes Elektron gehört prinzipiell dem ganzen Molekül an.

Die erste Sichtweise orientiert sich mehr an der Chemie. Ein Molekül wird mit den Atomen als Bausteinen und der Strukturformel als Bauplan aufgebaut. Die Elektronen werden unterteilt in Rumpfelektronen (die nur einem Atom zugehören) und Valenz-elektronen, die für die Bindung und die Geometrie des Moleküls verantwortlich sind. Betrachtet werden die Wechselwirkungen aller Valenzelektronen mit den jeweils benachbarten Atomrümpfen. Voraussetzung für eine erfolgreiche Berechnung der elektronischen Zustände der Moleküle ist eine detaillierte Kenntnis der Geometrie des Moleküls (Gerüst der Atomrümpfe), die sich z.B. in der Strukturformel ausdrückt. Der chemischen Anschauung kommt ein solcher Ansatz entgegen, auch sind die Ergebnisse von Berechnungen kleiner Moleküle zufriedenstellend. Für große Moleküle wird die Zahl der gleichzeitig zu berücksichtigenden Wechselwirkungen allerdings so hoch, daß die rechnerischen Kapazitäten auch von Großrechnern arg strapaziert werden. Der chemisch orientierte Ansatz ist historisch älter, wird aber in der modernen Quantenchemie zunehmend zurückgedrängt von Ansätzen des Typs 2. Für den "chemischen Alltag" - wenn es mehr um das qualitative Verständnis geht (ein Beispiel: um das schnelle Erfassen eines Synthesevorschlags bei der Vorstellung eines neuen Stoffes aus der organischen Chemie) - ist eine solche Auffassung sehr wertvoll und erlaubt eine schnelle Orientierung und Systematisierung. **Das** Beispiel für einen strukturorientierten, quantenchemischen Ansatz ist die **Valence-Bond-Theorie**, deren wesentliche Ideen ich kurz darstellen möchte.

Unter der Sichtweise vom Typ 2 lassen sich alle **MO-Theorien** zusammenfassen. Diese Ansätze sind historisch jünger und in Analogie zu der Behandlung von Mehrelektronen-Atomen entstanden. Der chemischen Anschauung kommen sie nicht so sehr entgegen, da das Atom seinen Charakter als Baustein eines Moleküls verliert. Ein Vorteil ist, daß die Methoden in der Regel auch ohne detaillierte Kenntnis der Geometrie des Moleküls akzeptable Ergebnisse liefern und daß die Lösung der rechnerischen Probleme einfacher ist als bei den VB-Ansätzen. Ursache dafür ist, daß (im Prinzip) bei einem MO-Ansatz alles auf Einelektronenprobleme reduziert werden kann, während bei dem VB-Ansatz immer alle Wechselwirkungen gleichzeitig betrachtet werden müssen. Da es bei den MO-Verfahren sehr viele Varianten gibt, wird die Darstellung der wichtigsten Näherungen und Vorgehensweisen etwas mehr Raum beanspruchen.

3.1.2.1 VB-Methode

Die Orientierung der VB-Methode an den Strukturformeln der Chemie soll am Beispiel des Wasserstoffmoleküls dargestellt werden. Es besteht aus dem ersten Atom mit dem Kern A und dem Elektron 1 und dem zweiten Atom mit dem Kern B und dem Elektron 2. Ordnet man jedes Elektron einem Atomkern zu, sind in einem Molekül folgende Zuordnungen der Elektronen denkbar:



In den ersten beiden Strukturen wären die Elektronen gleichverteilt, bei den letzten beiden würden die Elektronen jeweils nur einem Atom angehören. Diese Darstellungsweise orientiert sich an denkbaren Strukturformeln des Moleküls H₂:



Die ersten beiden Strukturformeln symbolisieren eine kovalente Bindung, bei der die Elektronen zwischen beiden Atomen gleichmäßig aufgeteilt sind, die beiden letzten Formeln symbolisieren ionische Strukturen, bei denen die Elektronen ungleich verteilt sind. Keine der vier möglichen Strukturen charakterisiert das Wasserstoffmolekül vollständig. Erst alle vier Strukturen zusammen ergeben eine bestmögliche Beschreibung der Bindungsstruktur des Wasserstoffmoleküls, für die die Gesamtenergie des Systems minimal wird.

Die Umsetzung in eine quantenmechanische Beschreibung des Wasserstoffmoleküls H₂ wurde erstmals von Heitler und London 1927 geleistet. Die Schrödingergleichung des Zweielektronensystems lautet:

$$(1) \quad -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1\psi + \Delta_2\psi) + V\psi = E\psi$$

wobei der Potentialterm V alle Wechselwirkungen berücksichtigt:

$$A \leftrightarrow 1 \quad B \leftrightarrow 2 \quad A \leftrightarrow 2 \quad B \leftrightarrow 1 \quad 1 \leftrightarrow 2 \quad A \leftrightarrow B$$

Wenn sich die beiden Atome gegenseitig nicht stören würden (sie wären dann im Idealfall unendlich weit voneinander entfernt), wären nur die Wechselwirkungen zwischen Kern A und Elektron 1 sowie zwischen Kern B und Elektron 2 zu berücksichtigen. Da die beiden Teilsysteme Atom 1 und Atom 2 in diesem Fall separierbar sind, kann als Lösungsfunktion des für die Schrödingergleichung des Gesamtsystems das Produkt der Lösungen für die beiden, voneinander getrennten Einzelsysteme angesetzt werden:

$$(2a) \quad y_1 = y_A(1) y_B(2)$$

Berücksichtigt man in dem Potentialterm der Schrödingergleichung (1) jeweils nur die Wechselwirkungen innerhalb eines Atoms, so ergibt die Summe der Einzelenergien der ungestörten Atome die Gesamtenergie. Setzt man die Lösungsfunktion (2a) für die Schrödingergleichung an, die auch die Wechselwirkungen zwischen Bestandteilen der unterschiedlichen Atome berücksichtigt, so können die Potentialterme in solche der ursprünglichen, ungestörten Atome und in Störungsterme (bedingt durch das Nachbaratom)

unterschieden werden. Die Nachbaratome verursachen eine Störung des Eigenzustandes, die durch Störungsterme berücksichtigt wird und die sich in einer gegenüber den ursprünglichen Atomen veränderten Eigenfunktion und einem veränderten Energieeigenwert der Elektronen äußern. Die Auswirkungen der Störungen werden mathematisch durch eine Störungsrechnung untersucht.

Gleichberechtigt wäre wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen aber auch die Lösungsfunktion

$$(2b) \quad y_2 = y_A(2) y_B(1),$$

bei der die Zuordnung der beiden Elektronen vertauscht wurde. Damit wären die ersten beiden denkbaren (kovalenten) Strukturen gemäß den Strukturformeln berücksichtigt.

Den ionischen Strukturen zugeschrieben werden können die Lösungsfunktionen

$$(2c) \quad y_3 = y_A(1) y_A(2),$$

bei der beide Elektronen dem Atomkern A zugeordnet werden, sowie

$$(2a) \quad y_4 = y_B(1) y_B(2),$$

bei der beide Elektronen dem Atomkern B zugeordnet werden.

Die bestmögliche Näherungslösung der Schrödingergleichung zeichnet sich durch ein Minimum der Energie aus. Alle vier Lösungsfunktionen y_1 bis y_4 sind Lösungen, aber erst die Linearkombination, die auch eine Lösung der Schrödingergleichung (1) ist, führt zu einem Energieminimum:

$$(3) \quad y = c_1 y_1 + c_2 y_2 + c_3 y_3 + c_4 y_4$$

Die Koeffizienten c_{1n} (für die sowohl positive als auch negative Werte erlaubt sind), mit denen die einzelnen Lösungsfunktionen eingehen, werden durch eine Variationsrechnung bestimmt.²⁶ Zur vollständigen Beschreibung des Wasserstoffmoleküls wurden vier Strukturen berücksichtigt.

Bei dem unpolaren Molekül bestimmen zu gleichen (relativ hohen) Anteilen die Strukturen

$$\text{H-H [A(1)B(2)]} \quad \text{sowie} \quad \text{H-H [A(2)B(1)]} \quad \text{mit } c_1 = c_2$$

die Gesamtstruktur, während die ionischen Strukturen nur mit einem kleinen Anteil an der Beschreibung der Gesamtstruktur beteiligt sind. Die Berücksichtigung der ionischen Strukturen bringt aber eine Verbesserung der Ergebnisse der Variationsrechnung mit sich: die Energie wird weiter minimiert.

Jede einzelne Strukturformel kennzeichnet für sich das Molekül nicht vollständig. Je mehr Grenzstrukturen als Basis zur Verfügung stehen, desto besser (aber auch aufwendiger) wird die Beschreibung des Gesamtmoleküls werden. Chemische Strukturkenntnis erleichtert die

²⁶ Auf eine Darstellung der Störungsrechnung und des Variationsverfahrens wird bewußt verzichtet, da die Idee des Ansatzes im Mittelpunkt stehen soll. Für eine didaktische Bewertung liegt die mathematische Umsetzung außerhalb des Interesses.

Auswahl relevanter Grenzstrukturen und damit die Auswahl eines Basissatzes, mit dem die Variationsrechnung zur Bestimmung des Energieminimums für das Molekül im Grundzustand durchgeführt werden kann.

Angeregte Zustände des Moleküls werden durch eine andere Linearkombination der Lösungsfunktionen beschrieben. Dies sei kurz am Beispiel des Wasserstoffmoleküls dargestellt, bei dem nur die den kovalenten Strukturen zugeordneten Lösungsfunktionen als Basis benutzt werden. Ausgehend von den linear unabhängigen Lösungen (2a) und (2b) sind die beiden Linearkombinationen

$$y_s = c_1 y_1 + c_2 y_2 \quad \text{mit } c_1 = c_2$$

und

$$y_a = c_1 y_1 - c_2 y_2 \quad \text{mit } c_1 = -c_2$$

Lösungen der Schrödingergleichung. Die erste, symmetrische Linearkombination führt durch den Störeinfluß des Nachbaratoms zu einer Erhöhung des Funktionswertes zwischen den beiden Atomkernen gegenüber der Summe aus den ungestörten Einzelfunktionen, die zweite, asymmetrische Linearkombination zu einer Erniedrigung: zwischen den beiden Atomkernen tritt eine Nullstelle auf. Die damit verbundene Änderung der Ladungsdichte gegenüber den getrennten Einzelatomen bewirkt ihrerseits eine Störung des Energieeigenwertes, da sich die Potentialterme in der Schrödingergleichung (1) ändern. Im ersten Fall der erhöhten Ladungsdichte in Bindungsmittle wird der Energieeigenwert gegenüber der Summe der Einzelenergien abgesenkt, im zweiten Fall tritt eine Energieerhöhung ein.

Berücksichtigung des Spins

Sowohl die symmetrische als auch die asymmetrische Linearkombination der Eigenfunktionen beschreiben jeweils zwei Elektronen, die in allen bisher berücksichtigten Eigenschaften vollkommen übereinstimmen. Gemäß dem Pauliprinzip können aber nicht zwei Elektronen in allen Quantenzahlen identisch sein, so daß zur Unterscheidung noch eine weitere Eigenschaft - der Spin - mit herangezogen werden muß. Die Unterscheidbarkeit der Elektronen ist gewährleistet, wenn die symmetrische Linearkombination der (Bahn-)Eigenfunktionen verbunden mit antiparallelen Spineigenfunktionen des Elektronenpaares zur vollständigen Beschreibung herangezogen wird. Die antisymmetrische Kombination der (Bahn-)Eigenfunktionen mit der parallelen Spineigenfunktion erfüllt auch das Pauliprinzip.²⁷ Für die vollständige Beschreibung des bindenden Grundzustand bei Berücksichtigung der Spineigenfunktionen a und b muß die symmetrische Linearkombination der (Bahn-)Eigenfunktionen

$$y_s = c_1 y_1 + c_2 y_2 \quad \text{mit}$$

²⁷ Die Zurückführung des Pauliprinzips auf das Antisymmetrieprinzip ist für das Wasserstoffmolekül bei Finkelburg (FINKELNBURG 1962, S.198f.) beschrieben.

$$y_1 = y_A(1) y_B(2) \text{ und } y_2 = y_A(2) y_B(1)$$

kombiniert werden mit der asymmetrischen Linearkombination der Spineigenfunktionen

$$f_a = a(1)b(2) - a(2)b(1)$$

Dies ist die einzig mögliche Kombination von Spineigenfunktionen, die dem Pauliprinzip genügt. Für die antisymmetrische Kombination von (Bahn-)Eigenfunktionen gibt es mehrere Kombinationen der Spineigenfunktionen, die im parallelen Spin der beiden Elektronen resultieren.

Man erhält einen bindenden Zustand, der durch eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Bindungsmitte, eine Energieabsenkung gegenüber den getrennten Atomen und den antiparallelen Spin der Elektronen gekennzeichnet ist. Der antibindende Zustand ist durch eine Erniedrigung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Bindungsmitte, durch eine Erhöhung des Energieeigenwertes gegenüber den getrennten Atomen und durch parallelen Spin der Elektronen gekennzeichnet. Spektroskopisch ist nachgewiesen, daß der Grundzustand durch Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt ist, während bei angeregten Zuständen parallele Spins erlaubt sind.

Zusammenfassend kann man die VB-Methode wie folgt charakterisieren: Basis sind die Strukturformeln der Moleküle, durch die Strukturformel wird jedes Elektron eindeutig einem oder zwei Atomen zugeordnet. Für ein Molekül werden alle Strukturen konstruiert, die nach den chemischen Kenntnissen zu realisieren sein könnten. Keine Struktur beschreibt den Zustand für sich alleine, erst die Überlagerung aller Valenzstrukturen gibt eine annähernd vollständige Beschreibung des Valenzverhaltens. Historisch ältere Vorstellungen (PAULING 1968, S.16) gingen von einer Resonanz zwischen den verschiedenen Valenzstrukturen als Grenzzuständen aus. Für jedes Elektronenpaar innerhalb jeder Valenzstruktur wird die Schrödingergleichung durch einen Produktansatz der ungestörten Eigenfunktionen (Produktfunktionen) für die beiden Elektronen der Einzelatome gelöst. Durch geeignete Linearkombinationen der einzelnen, jeder Struktur zugeordneten Produktfunktionen wird jeweils ein Satz bindender und antibindender Eigenfunktionen gewonnen. Jede der so gewonnenen Funktionen kennzeichnet einen Zustand, der mit zwei Elektronen besetzt werden kann. Sind für ein Elektronenpaar nur Grenzstrukturen mit zwei Atomen beteiligt, so kann das Elektronenpaar zwischen zwei Atomen lokalisiert werden. Sind pro Elektronenpaar mehr als zwei Atome beteiligt,²⁸ kann eine Delokalisierung der Valenzelektronen auftreten, so daß die Elektronen nicht mehr eindeutig zwischen zwei oder an einem Atom lokalisiert werden können.

²⁸ Bei einem dreiatomigen Molekül könnten die Grenzstrukturen A=B-C bzw. A-B=C auftreten, so daß ein Elektronenpaar einmal zwischen A und B, einmal zwischen B und C lokalisiert ist.

Hybridisierung

Zum Konzept der VB-Methode gehört auch die **Hybridisierung**, die vor allem für die Beschreibung von organischen Molekülen von Bedeutung ist. Das Problem läßt sich am besten am Beispiel des Methanmoleküls CH_4 verdeutlichen. Sämtliche spektroskopische Methoden (z.B. IR-Spektroskopie zur Untersuchung des Schwingungs- und Rotations-verhaltens, UV-Spektroskopie zur Untersuchung der elektronischen Anregung) weisen darauf hin, daß alle vier C-H-Bindungen gleichberechtigt sind: die Bindungsabstände und Bindungsenergien sind gleich, die vier H-Atome umgeben das C-Atome tetraedrisch. Aus der Kenntnis der elektronischen Konfiguration des Kohlenstoffatoms ($1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$) wird das nicht verständlich.

Zieht man - analog zur Vorgehensweise beim Wasserstoffatom - die Atomorbital-funktionen der einfach besetzten Zustände $2p_x$ und $2p_y$ für die Bildung der Valenzorbitale heran, so würden nur zwei Valenzorbitale unter einem Bindungswinkel von 90° entstehen. Die Atomorbitalfunktionen der einfach besetzten Zustände des Kohlenstoff-atoms allein sind deshalb eine ungeeignete Basis für das VB-Verfahren zur Beschreibung des Methanmoleküls.

Berücksichtigt man, daß die $2s$ -Atomorbitalfunktion und die drei $2p$ -Atomorbital-funktionen näherungsweise energetisch entartete, linear unabhängige Lösungen der Schrödingergleichung für das Kohlenstoffatom sind, so ist auch jede Linearkombination der $2s$ - und $2p$ -Atomorbitalfunktionen eine Lösungsfunktion der Schrödingergleichung. Man kann aus den vier normierten und orthogonalen Atomorbitalfunktionen $2s, 2p_x, 2p_y$ und $2p_z$ vier normierte und orthogonale sp^3 -Hybridorbitalfunktionen bilden, die wiederum energetisch entartet sind. Diese sp^3 -Hybridorbitalfunktionen des Kohlenstoffs stehen dann (neben den $1s$ -Atomorbitalfunktionen der Wasserstoffatome) als Basisfunktionen für die Bildung von Valenzorbitalen zur Verfügung.

Aus den vier sp^3 -Hybridorbitalen des Kohlenstoffs und den vier $1s$ -Atomorbitalen des Wasserstoffs entstehen jeweils vier bindende und antibindende, energetisch entartete Valenzorbitale, die jeweils einer lokalisierten Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und einem Wasserstoffatom zugeordnet werden.

Durch die Hybridisierung werden Lösungsfunktionen der Schrödingergleichung bereitgestellt, die als Basis für die Ermittlung der Eigenzustände des Moleküls besser geeignet sind als die einzelnen Atomorbitalfunktionen. Die Verbesserung äußert sich in einer Erniedrigung der berechneten Energieeigenwerte und verbesserten Eigenfunktionen, die zu einer Verteilung der Ladungsdichte führen, die mit den experimentell abgesicherten chemischen Strukturkenntnissen besser übereinstimmt. Die Verteilung der Ladungsdichte kann über lokalisierte Bindungen interpretiert werden.

Etwas schwierig ist bei dem Verfahren die Bildung der "richtigen" Hybridorbitale. Durch die Orthonormierung ist zwar eine Randbedingung gegeben, die aber noch viele mögliche Kombinationen zuläßt. Je nach Struktur des Moleküls sind verschiedene Hybride beim gleichen Atom sinnvoll. Beim Kohlenstoffatom können Hybride unter Einbeziehung aller drei

2p-Atomorbitalfunktionen gebildet werden oder nur mit einem oder zwei 2p-Atomorbitalen. Welche Hybridorbitale am besten geeignet sind, erkennt man erst zum Schluß der ganzen Rechnung gemäß dem VB-Verfahren an dem niedrigst möglichen Energieeigenwert des Valenzorbitals. Mit der Kenntnis der Struktur des Moleküls und dem Erfahrungsgrundsatz, daß eine bestmögliche räumliche Überlappung der Hybridorbitale am ehesten zu einem Energieminimum führt, lassen sich aber empirisch begründete Hybridorbitale angeben.²⁹

Mit dem Kunstgriff der Hybridisierung von Atomorbitalen kann innerhalb der Valenz-Bond-Methode jedes Elektronenpaar eindeutig einer Bindung zugeordnet werden. Das Kohlenstoffatom als Baustein eines Moleküls liefert 4 sp^3 -Elektronen, von denen jedes nur einer einzigen Bindung zugeordnet wird. Die Zahl der Lösungsfunktionen, die für die Beschreibung einer einzelnen Bindung berücksichtigt werden muß, sinkt damit drastisch. Für eine CH-Bindung benötigt man als Basis nur noch die 1s-Atomorbitalfunktion des ungestörten Wasserstoffatoms und eine sp^3 -Hybrid-Atomorbitalfunktion des ungestörten Kohlenstoffatoms, womit sich der Rechenaufwand vermindert, da für jede Bindung nur zwei Basisfunktionen berücksichtigt werden müssen.

Zusammenfassung

Die sehr stark an der chemischen Strukturtheorie orientierten Valence-Bond-Methode ordnet innerhalb einer chemischen Grenzstruktur jedes Elektron einem Atom oder einer Bindung zu. Innerhalb der Grenzstruktur unterliegen die Valenzelektronen auch den Einflüssen der Nachbaratome, die als Störung aufgefaßt und durch die Störungsrechnung berücksichtigt werden. Zur Beschreibung eines Moleküls werden mehrere Grenzstrukturen überlagert, wobei die bestmögliche Kombination durch eine Energieminimum ausgezeichnet ist.

Die in 3.1.1. genannten Näherungen werden zum größten Teil für die VB-Theorie herangezogen. Uneingeschränkt wird die adiabatische Näherung des idealen Gases angenommen, nur mit Einschränkungen die Vernachlässigung der magnetischen Wechselwirkungen und das Modell der unabhängigen Teilchen. Durch die Einbeziehung der Spineigenfunktionen wird das Pauliprinzip berücksichtigt. Innerhalb einer Grenzstruktur werden (zumindest für Moleküle) immer Elektronenpaare untersucht. Die Wechselwirkungen zwischen den beiden Elektronen werden durch die Störungsrechnung berücksichtigt. Die VB-Methode ist von ihrem Ansatz her kein Einelektronenmodell, das Wechselwirkungen zwischen Elektronen generell vernachlässigt. Das gilt zumindest für die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen des Elektronenpaars. Inwieweit der Einfluß der anderen Elektronenpaare innerhalb einer Grenzstruktur berücksichtigt werden muß oder kann, muß im Einzelfall entschieden werden.

Entfernt zu den VB-Ansätzen könnte man auch die Feynmansche Beschreibung von Molekülen rechnen (FEYNMAN 1988, S.194 ff.). Der Energiegewinn, der bei dem Springen

²⁹ Das Verfahren der Hybridisierung im Rahmen der VB-Theorie wird relativ ausführlich bei Schmidtke (SCHMIDTKE 1987, S.157ff.) beschrieben.

zwischen verschiedenen möglichen (Grenz-) Zuständen gewonnen wird, steht bei der Erklärung der chemischen Bindung im Mittelpunkt. Es werden Grenzzustände wie bei der Valence-Bond-Theorie angenommen, zwischen denen die Elektronen hin- und herpendeln. Die mathematische Formulierung der Beschreibung über Zustands-vektoren unterscheidet sich allerdings von der chemisch geprägten VB-Theorie.

3.1.2.2. MO-Methode

Die Molekül-Orbital-Theorie betrachtet das Molekül als Gesamtheit, in dem die Elektronen innerhalb eines durch die Kerne aufgespannten Raums verteilt werden. Die Elektronen gehören prinzipiell dem ganzen Molekül an, so daß das Molekül nur noch eingeschränkt als aus individuellen Atomen aufgebautes Gebilde angesehen werden kann. Vielmehr liefern die individuellen Atome die Bausteine - Atomkerne und Elektronen - für das Molekül. Auf der Grundlage der Born-Oppenheimer-Näherung können die Kerne als quasistationär angesehen werden, so daß man von einem statischen Kerngerüst ausgehen kann.

Durch die Born-Oppenheimer Näherung ist es möglich, die quantenmechanische Beschreibung der Elektronen von der der Kerne zu separieren. Geht man noch weiter, so können näherungsweise die Rumpfelektronen von den Valenzelektronen separiert werden, so daß man die quantenmechanische Beschreibung der Valenzelektronen von der der Atomrümpfe trennt. Die Elektronen des Atomrumpfs werden meist einzelnen Atomkernen zugeordnet, sie sind für die hohe Elektronendichte in der Nähe der Kerne verantwortlich. Insbesondere bei schweren Atomen mit sehr vielen Elektronen wird erst durch die Trennung von Valenzelektronen und Atomrumpf eine quantenmechanische Beschreibung des Moleküls möglich.

Jeder elektronische Zustand n wird durch eine Molekülorbitalfunktion $\psi(n)$ charakterisiert, die als Lösung der Schrödingergleichung dem Elektron eine definierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\psi^2(n)$ für jeden Ort innerhalb des Moleküls verbunden mit einem Energieeigenwert E_n zuschreibt. Zur Berücksichtigung von Wechselwirkungen in der Schrödingergleichung und das Finden geeigneter Lösungsfunktionen gibt es viele verschieden komplexe Näherungsmethoden. Als eine in den einführenden Hochschul-lehrbüchern sehr weit verbreitete Methode soll die LCAO-MO-Methode dargestellt werden: Die Gewinnung von Molekülorbitalfunktionen durch die Linearkombination von Atomorbitalen. Andere, vor allem komplexere MO-Methoden sollen nur in einem Ausblick kurz skizziert werden. Von den LCAO-Methoden abgegrenzt werden kann der Potentialtopfansatz, der auch zu den MO-Methoden gezählt werden kann.

Die LCAO-MO-Methode

Das einfachste molekulare System ist das Wasserstoffmolekülion H_2^+ , an dem sich die Idee des Ansatzes darstellen läßt. Dieses Teilchen ist zwar praktisch ohne große Bedeutung, aber von großem Interesse für Theoretiker."Die exakte Lösung der Gl.(..) ist

deshalb wichtig, weil sie mit dem Experiment verglichen werden kann und die Anwendbarkeit der Quantenmechanik auf molekulare Systeme überprüfen läßt. Weiterhin kann die Gültigkeit von Näherungsmethoden, die man bei komplizierteren Molekülen verwenden muß, durch den Vergleich ihrer Ergebnisse für H_2^+ mit denen der exakten Rechnung überprüft werden." (BEISER 1983, S.112)

Für das Wasserstoffmolekülion kann bei Separation der Kernbewegung die elektronische Schrödingergleichung

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)\right) \cdot \psi(r) = E \cdot \psi(r)$$

mit dem Potential

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right)$$

für die Bewegung des Elektrons im Feld der ruhenden Kerne A und B angegeben werden.

Bei H_2^+ läßt sich die Schrödingergleichung geschlossen lösen, wenn man die Kernbewegung separiert, da es sich um ein Einelektronenproblem handelt.³⁰

Bei einem sehr großen Kernabstand wird das Elektron entweder in der Nähe des Kerns A oder B sein und durch die Wellenfunktion des ungestörten Wasserstoffatoms mit guter Näherung beschreibbar sein. Die Energie des Gesamtsystems ergibt sich dann aus der Summe der Energien der Teilsysteme Wasserstoffatom und Proton. Bei abnehmendem Abstand der Kerne nimmt der Einfluß des zweiten Protons zu. Innerhalb des LCAO-Ansatzes wird angenommen, daß sich dieser Einfluß berücksichtigen läßt, indem man als Molekülorbitalfunktion eine Linearkombination der nicht orthogonalen Atomorbital-funktionen y_A und y_B ansetzt. Je nach Parität der Atomorbitalfunktionen erhält man eine Molekülorbitalfunktion ohne oder mit einem Knoten in der Mitte zwischen den beiden Kernen, sie werden symmetrische oder unsymmetrische MO-Funktionen genannt. Für immer kleiner werdende Kernabstände geht die symmetrische MO-Funktion in die Grundzustandfunktion des Elektrons vom Heliumion He^+ über, die unsymmetrische in die eines angeregten Zustands des Heliumions.

$$y_s = N_s(y_A + y_B)$$

$$y_u = N_u(y_A - y_B)$$

Man erhält verschiedene, je nach Symmetrie bindende oder antibindende MO-Funktionen mit erhöhter oder verringerter Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Atomkernen. Bei symmetrischen Atomorbitalfunktionen resultiert ein bindendes Molekülorbital, bei unsymmetrischen Atomorbitalfunktionen resultiert ein antibindendes Molekülorbital. Die Molekülorbitalfunktionen sind reine Linearkombinationen, wobei beide

³⁰ Der Lösungsweg wird z.B. bei Schmidt, Weil (SCHMIDT, WEIL 1982, S. 243ff.) skizziert.

Atomorbitalfunktionen gleich gewichtet werden, die Koeffizienten N ergeben sich aus der geforderten Normierbarkeit der Molekülorbitalfunktionen.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die beiden Zustände wird ermittelt, indem man die Molekülorbitalfunktion quadriert. Man erhält

$$y_s^2 = N_s^2 (y_A^2 + y_B^2 + 2 y_A y_B)$$

für die symmetrische Kombination und

$$y_a^2 = N_a^2 (y_A^2 + y_B^2 - 2 y_A y_B)$$

für die antisymmetrische Kombination der Atomorbitale. Unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 d^3r = 1$$

erhält man durch Integration für die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit im symmetrischen Zustand:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_s^2 d^3r = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_A^2 d^3r + \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_B^2 d^3r + 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_A \cdot \psi_B d^3r = N_s^2 \right)$$

Für den antisymmetrischen Zustand gilt das Entsprechende. Die Gesamtladungs-verteilung y_s^2 bzw. y_a^2 wird formal in drei Teilladungen aufgespalten. Hierdurch wird das Problem leichter handhabbar. Jede "Teilladung" kann einzeln mit jedem der beiden Kerne wechselwirken. Die zu berücksichtigenden Wechselwirkungen reduzieren sich so auf reine Coulombwechselwirkungen zwischen einer ausgedehnten, aber bekannten Ladungsverteilung (Elektronenteilladung) und der Punktladung der Kerne. Die Wechselwirkung der Teilladungen untereinander wird vernachlässigt.

In dem Integral tritt neben den praktisch unveränderten Ladungsverteilungen der ungestörten Atomorbitale ein gemischter Term aus den Atomorbitalfunktionen der Atome A und B auf. Er wird als Überlappungsintegral S bezeichnet, weil er ein Maß für die Überlappung der Atomorbitalfunktionen ist. Es kann nur auftreten, wenn die beiden Atomorbitale nicht orthogonal sind. Je stärker sich die Atome annähern, desto größer wird S. Die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist nicht die Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Einzelatome, zwischen den beiden Atomkernen ist die resultierende Ladungsdichte gegenüber den ungestörten Atomen verändert: Bei symmetrischer Atomorbital-Kombination vergrößert, bei unsymmetrischer vermindert..

Bindung tritt nicht etwa dann ein, wenn die Überlappung maximal ist. Dies würde dazu führen, daß die Kerne miteinander verschmelzen und die Molekülbildung unmöglich wird. Molekülbildung tritt dann ein, wenn die Atome einzeln eine höhere Energie aufweisen als das Molekül. Für die Ermittlung der Gesamtenergie müssen die Energien der mittels Born-Oppenheimer-Näherung separierten Elektronen und Kerne addiert werden.

Es wird die Konfiguration verwirklicht, die bei einer bestimmten Geometrie der Kerne einen minimalen Energiewert aufweist. Bei dem H_2^+ -Molekülion ist der Abstand R der beiden Protonen die einzige Variable der Geometrie. Vom Abstand R werden das Überlappungsintegral S , die potentielle Energie des Elektrons im Feld beider Kerne und die potentielle Energie, die durch die Coulombabstoßung der beiden Kerne verursacht wird, bestimmt.

Um die Energie für das H_2^+ - Elektron zu erhalten, löst man die Schrödingergleichung für das Elektron. Die Schrödingergleichung für dieses System unterscheidet sich von der des H-Atoms im Prinzip nur durch den komplizierteren Ausdruck für die potentielle Energie, da man die Coulombanziehung des Elektrons durch beide Kerne berücksichtigen muß. Als Lösungsfunktion kann für dieses Problem eine gleichgewichtete Kombination der Atomorbitalfunktionen der Kerne A und B angesetzt werden. Gemäß dem Variationsprinzip liegt die Energie des "wahren" Zustand immer unter der durch ein Näherungsverfahren berechneten Energie. Die im Rahmen der Näherung bestmögliche Lösungsfunktion führt zu minimalen Energieeigenwerten, die aber immer noch über dem "wahren" Energieeigenwert liegen. Durch die Näherung erscheint die Bindung schwächer als sie in Wirklichkeit ist. Wenn genauere Ergebnisse gewünscht werden, ist eine aufwendigere Rechnung nötig.³¹

Eine Schlüsselrolle in der Theorie nimmt das Überlappungsintegral S ein. Das Vorzeichen von S und seine Größe bestimmen wesentlich, ob eine Bindung eintritt oder nicht. Ist $S > 0$, so kann Bindung eintreten. Dieses wird durch die Überlappung von 2 Atomorbitalfunktionen mit gleichem Vorzeichen erreicht. Haben sich zwei Atom-orbitalfunktionen mit ungleichen Vorzeichen überlappt, so kann das Überlappungs-integral $S \leq 0$ werden; eine Bindung kann nicht eintreten. Man kann schon durch eine reine Symmetriebetrachtung Aussagen über die Art der Bindung machen. Die Stärke der Bindung, die durch die Bindungsenergie und auch die Bindungslänge charakterisiert ist, ist allerdings nur durch eine Rechnung zu ermitteln.

Mit dem LCAO-Ansatz gewinnt man aus zwei Wasserstoff-Atomorbitalen genau zwei Wasserstoff-Molekülorbitale, von denen eines zu einem Energieeigenwert führt, der unter dem ursprünglichen liegt (bindendes Molekülorbital), während das andere einen Energieeigenwert aufweist, der darüber liegt (antibindendes Molekülobital). Diese Zustände werden als $1s_g$ bzw. $1s_u^*$ bezeichnet und nach dem Pauli-Prinzip mit Elektronen besetzt.

Erweiterung auf Moleküle mit mehreren Elektronen und Kernen

Bei komplexeren Molekülen wird die Situation komplizierter, weil Wechselwirkungen zwischen Elektronen auftreten und die Zahl der zu berücksichtigenden Atomorbitale steigt.

³¹ Die Berechnung der Eigenfunktionen für das Wasserstoffmolekülion mit dem LCAO-MO-Ansatz findet man z.B. bei Schmidtke (SCHMIDTKE, 1987, S. 128ff.). Dort wird auch mittels des Variationsprinzips vorgeführt, daß eine gleichgewichtige Berücksichtigung der beiden AO-Funktionen zu einem Energieminimum führt.

Prinzipiell sind alle Atomorbitale an der Bildung jedes Molekülorbitals beteiligt. Alle Elektronen gehören zum ganzen Molekül und im Gegensatz zur VB-Methode nicht zu einem einzelnen Atom oder einer einzelnen Bindung.

Jedes einzelne Elektron erfährt ein spezielles effektives Feld des Restmoleküls.³² Um das effektive Feld, das jedes einzelne Elektron erfährt, zu konstruieren, sind für jedes einzelne Elektron n eine Vielzahl von elektrostatischen Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Zum einen wird das einzelne Elektron im Feld aller als Punktladungen angenommener Kerne betrachtet, so daß die Summe aller Kern-Elektron-Wechselwirkungen auf das Elektron n berücksichtigt werden muß. Zum anderen kommen die Wechselwirkungen des Elektrons n mit der ausgedehnten Ladungsverteilung aller anderen $n-1$ Elektronen hinzu. Aus den Wahrscheinlichkeitsverteilungen der anderen $n-1$ Elektronen kann eine kontinuierliche Ladungsverteilung für das n -te Elektron errechnet werden. Die Coulombwechselwirkung zwischen der als kontinuierlich angenommenen Ladungsverteilung für die $n-1$ Elektronen und dem Elektron n wird berücksichtigt.

Experimentell läßt sich die Ladungsdichteverteilung nur durch Messungen an einem Einkristall über sehr lange Zeiten hinweg gewinnen, so daß nicht nur an einem Ensemble von Molekülen, sondern zusätzlich über einen langen Zeitraum gemessen wird. Meßergebnisse zur Ladungsdichteverteilung eines Einzelmoleküls liegen nicht vor. Die Meßergebnisse zur Ladungsdichteverteilung lassen sich nur eingeschränkt für die Gewinnung einer Potentialfunktion nutzen, da sie meist nur für das "fertige" Molekül mit n Elektronen vorliegen. Gefordert wären als Basis für die Rechnung aber n Ladungsdichteverteilungen, die man durch Entfernen jedes einzelnen der n Elektronen erhält.

Es taucht damit ein fundamentales Problem auf, das zunächst unlösbar erscheint: Man setzt Daten voraus, die man kaum experimentell gewinnen kann oder erst aus dem Ergebnis der Rechnung erhält. Genauer ausgedrückt: Die Ladungsverteilung der $n-1$ Elektronen erhält man aus der Lösung der Schrödingergleichung für jedes einzelne dieser Elektronen, andererseits setzt man diese Ladungsverteilung der $n-1$ Elektronen als bekannt für die Lösung der Schrödingergleichung des n -ten Elektrons voraus. Die Bemühungen, ein komplexes Molekül durch Einelektronen-Näherungen voneinander unabhängiger Teilchen zu beschreiben, erscheint zunächst als hoffnungsloses Unterfangen.

Mit der Self-Consistent-Field-Methode wurde ein iteratives Verfahren entwickelt, das auf der Basis des effektiven Felds zu bestmöglichen Näherungslösungen der Schrödingergleichung führt. Primas (PRIMAS 1984, S. 206) charakterisiert die verschiedenen SCF-Näherungsansätze: "Alle Näherungsverfahren auf der Grundlage der effektiven Wechselwirkungen beruhen auf dem Ersatz der Zweiteilchenwechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen durch ein globales Feld. Dieses effektive Feld ist im Gegensatz zu den fundamentalen binären

³² Zum effektiven Feld und seiner Bedeutung für Näherungsmethoden s. PRIMAS 1984, S. 206 f.

Wechselwirkungen nicht von vornherein bekannt, kann aber iterativ numerisch bestimmt werden. In der Praxis führt man die Iterationen so lange weiter, bis sich die Ergebnisse innerhalb der gewünschten Genauigkeit nicht mehr ändern. Man spricht dann von selbstkonsistenten Methoden und nennt das so errechnete Feld 'a self-consistent-field'."

Mit Hilfe des Variationsprinzips wird das Problem mathematisch iterativ lösbar. In der Natur wird immer der Zustand realisiert, der zur niedrigsten Gesamtenergie führt (Prinzip vom Energieminimum). Jede Abweichung vom Idealzustand führt zu einer Zunahme der Gesamtenergie, auch wenn Abnahmen von Teilenergien durchaus beobachtet werden können. Wenn man über ein mathematisches Instrumentarium verfügt, das die Funktion findet, die beim Einsetzen in die Schrödingergleichung zu minimaler Energie führt, so kann man die bestmögliche Näherungslösung finden.³³

Eine geratene Lösung wird so lange systematisch variiert, bis man ein Energieminimum findet. Verfahren zur Lösung der Schrödingergleichung auf der Basis des Variationsprinzips sind wie maßgeschneidert für Computer, da eine Iterationsschleife nach der anderen durchlaufen wird, bis ein optimales Ergebnis erreicht ist. Der Programmieraufwand hält sich in Grenzen, die Rechenzeit kann allerdings lang werden.

Basis für das Variationsprinzip ist eine geratene, angenäherte Lösungsfunktion $y(r)$ der Schrödingergleichung, die quadratintegrierbar und normierbar ist und mindestens einen Variationsparameter c enthält. Durch Einsetzen der Versuchsfunktion in die Schrödingergleichung erhält man den zugehörigen Energieeigenwert. Für den Start der Iteration muß zunächst eine Potentialfunktion $V(r)$ vorgegeben werden, die das effektive Feld für das Elektron n kennzeichnet. Diese Potentialfunktion wird für den zweiten Verlauf der Iteration durch das Ergebnis des ersten Iterationslaufes beeinflusst, da die aus der ermittelten Eigenfunktion bestimmbare Ladungsverteilung den Potentialverlauf beeinflusst. Bestimmt man entweder analytisch (durch Bildung der ersten Ableitung der Energie nach c) oder numerisch den Wert von c , bei dem ein Energieminimum auftritt, so hat man die bestmögliche Lösungsfunktion gefunden. War die Basisfunktion gut gewählt, so liegt der ermittelte Energieeigenwert nur wenig über dem wahren Energieeigenwert.

Die Vorgehensweise für die Anwendung des Variationsprinzips bei einem Molekül mit n Elektronen orientiert sich an der von Hartree und Fock zunächst für Mehrelektronenatome entwickelten Vorgehensweise. Sie läßt sich durch Einbeziehung der Born-Oppenheimer-Näherung aber auf Moleküle übertragen.

1. Nimm eine logisch erscheinende Kernkonfiguration und Elektronenverteilung für die $n-1$ Elektronen des Moleküls an. Grundlage dafür können die chemische Erfahrung,

³³ Zum Variationsprinzip (vorgeführt für das Wasserstoff- und das Heliumatom) s. SCHMIDT, WEIL 1982, S. 183ff.

Ergebnisse von Strukturuntersuchungen (für die Kernkonfiguration) und Elektronendichteuntersuchungen des Gesamtmoleküls und die Ergebnisse von Rechnungen zu ähnlichen Molekülen sein.

2. Separiere Elektronen- und Kernbewegung gemäß Born-Oppenheimer-Näherung.
3. Bestimme über die Coulombwechselwirkungen zwischen dem n-ten Elektron und den Kernen sowie den n-1 Elektronen das effektive Feld für das n-te Elektron.
4. Nimm für das n-te Elektron eine Versuchs-Eigenfunktion der Schrödingergleichung für das Elektron n an. Die Versuchseigenfunktion muß mindestens einem Variationsparameter enthalten. Ermittle durch Variation der (des) Parameter(s) die Lösungsfunktion, die zu einem minimalen Energieeigenwert für das n-te Elektron führt (Variationsprinzip).
5. Führe Schritt 1. bis 4. für alle anderen n-1 Elektronen durch.
6. Bilde die Summe der Energieeigenwerte für alle n Elektronen. Ermittle aus den n Eigenfunktionen das effektive Feld mit einer korrigierten Elektronenverteilung und führe Schritt 1. - 5. erneut durch.
7. Breche die Berechnung ab, wenn die Summe der Energieeigenwerte für die n Elektronen ein Minimum erreicht hat und auch bei weiteren Durchläufen nicht mehr sinkt. Gleichzeitig wird sich das nach 3. ermittelte effektive Feld (im Rahmen einer gewissen Toleranz) nicht mehr ändern. Die ermittelten elektronischen Eigenfunktionen sind die bestmöglichen für eine bestimmte Kernkonfiguration, die Summe der ermittelten Eigenwerte ist auf jeden Fall höher als die Summe der "wahren" Eigenwerte. Die ermittelte Energie ist die Elektronenenergie; für die Gesamtenergie des Moleküls muß die potentielle Energie, die aus den Kern-Kern-Wechselwirkungen resultiert, noch hinzu addiert werden.
8. War die Kernkonfiguration nicht bekannt, muß diese mit einbezogen werden in die Variation. Schritt 1. - 7. sind dann für andere Kernkonfigurationen zu wiederholen.

Die Erfahrung bestimmt den Punkt 1 - je besser die Kernkonfiguration z.B. aus Neutronen- oder Röntgenbeugungsexperimenten bekannt ist, desto genauer kann sie vorhergesagt werden. Je mehr Kenntnisse zur Elektronendichteverteilung z.B. aus der Röntgenbeugung und NMR-Messungen vorliegen, desto genauer kann das effektive Feld aus der Elektronendichteverteilung bestimmt werden. Eine gute Basis für das ortsabhängige Potential führt zu kürzeren Rechenzeiten, weil die Ergebnisse schneller konvergieren. Eine schlechte Basis führt nicht etwa zu schlechteren Ergebnissen, sondern verlängert lediglich die Rechenzeit.

Quantenmechanisch interessant ist der Punkt 4 - wie findet man eine Variationsfunktion für ein Elektron, das sich im Feld der anderen Elektronen und der Kerne aufhält? Eine schlecht gewählte Versuchsfunktion führt in der Variation nur zu einem Energie-minimum, das recht

weit über dem "wahren" Energieeigenwert liegen kann. Im Gegensatz zum Potential kann der Mangel einer schlechten Variationsfunktion nur beschränkt durch eine verlängerte Rechenzeit ausgeglichen werden.

Mathematisch ist das Problem am einfachsten zu lösen, wenn die Versuchsfunktion durch die Überlagerung von mehreren, linear voneinander unabhängigen Einzelfunktionen konstruiert wird. Der Energiewert läßt sich dann durch die Variation der Koeffizienten, mit denen die Einzelfunktionen eingehen, minimieren. Jede der Einzelfunktionen muß keine spezielle Lösung zur Schrödingergleichung sein, sie sollte aber charakteristische Merkmale von bekannten Lösungen der Schrödingergleichung besitzen. Dazu gehört die Normierbarkeit und die Quadratintegrierbarkeit. Naheliegend ist es, für die Einzelfunktionen Eigenfunktionen der Elektronen in den einzelnen, ungestörten Atomen anzusetzen, wie es für das LCAO-Molekülorbital-Verfahren charakteristisch ist.

Die Atomorbitalfunktionen der Einzelatome können entweder numerisch bestimmt werden oder mit einer SCF-Methode für Atome durch Überlagerung von linear unabhängigen Einzelfunktion ermittelt und über einen analytischen Ausdruck angegeben werden. Für eine einfache LCAO-Rechnung werden n linear unabhängige, normierbare Atomorbital-funktionen als Basis gewählt. Die Lösungsfunktion für die Molekülorbital-Funktion des Elektrons N wird durch die Linearkombination aller n Atomorbitalfunktionen gebildet:

$$y_N = c_1 y_1 + \dots + c_n y_n$$

Die Koeffizienten c_n bilden die Variationsparameter, die bestimmt werden müssen. Im Ergebnis erhält man $n = N$ linear unabhängige, orthogonale und normierte Molekülorbital-Funktionen, die zu einer Ladungsverteilung führen, die sich durch weitere Iterationen nicht mehr ändert und beim Einsetzen in die Schrödingergleichung zu einer minimalen Gesamtenergie des Moleküls führen.

Ausgehend vom SCF-Prinzip gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Herangehensweisen: die sogenannten semiempirischen Methoden und die ab-initio-Verfahren. Semi-empirische Methoden versuchen, die Rechnung möglichst einfach zu gestalten und die Zahl der Parameter möglichst klein zu halten. Zu diesem Zweck werden tabellierte Werte z.B. für Atomorbitalfunktionen, für bestimmte Wechselwirkungsterme und für Überlappungsintegrale eingesetzt, die sich bei Rechnungen für andere, ähnliche Moleküle bewährt haben. Diese Werte werden nicht mehr für jedes Molekül aus den elementaren Wechselwirkungen bestimmt, können aber teilweise bei den Iterationsschritten der Variation optimiert werden. Der Vorteil besteht im Zeitgewinn beim Durchführen der Rechnung, da eine wesentlich geringere Anzahl von Parametern bei der Durchführung der Variation sehr schnell konvergiert. Der Nachteil ist sicherlich eine mangelnde physikalische Durchsichtigkeit der empirischen Parameter: Ob die konkret eingesetzten Werte richtig sind, kann nicht mehr in jedem Fall physikalisch überprüft

werden. Ihre Eignung zeigt sich nur darin, daß numerisch befriedigende Ergebnisse erzielt werden.

Bei der Verwendung von ab-initio-Methoden wird dagegen versucht, jeden einzelnen Parameter durch elementare Wechselwirkungen physikalisch durchsichtig zu definieren. Diese begriffliche Klarheit wird durch eine zunehmende Unübersichtlichkeit der Rechnung erkauft, da mit der zunehmenden Größe des Moleküls eine kaum noch überschaubare Vielzahl von (Zwei-Teilchen-)Wechselwirkungen berücksichtigt werden muß. Eine ab-initio durchgeführte Rechnung ergibt bei kleinen Molekülen gute Ergebnisse, bei größeren Molekülen sind die semiempirischen Methoden deutlich im Vorteil. Ab-initio Rechnungen sind für kleinere Moleküle gut zu bewältigen, die durch das Produkt aus Kernen K und Elektronen N bis zu $K \cdot N \leq 500$ gekennzeichnet sind. (PRIMAS 1984, S. 281f.) Danach wird die Übersichtlichkeit zu gering.

Sowohl bei semiempirischen als auch bei ab-initio-Verfahren kann man einerseits durch zusätzliche Annahmen die Berechnungen vereinfachen oder andererseits durch Hinzunahme weiterer Wechselwirkungen und / oder durch einen erweiterten Satz von Basisfunktionen die Lösungsfunktionen noch verbessern.

Ausblick auf komplexere Molekülorbital-Theorien der numerischen Quantenchemie

Komplexere Methoden der Quantenchemie können sowohl durch eine verbesserte Schrödingergleichung als auch durch verbesserte Lösungsfunktionen zu einer verbesserten Beschreibung von Molekülen beitragen. In der einfachen LCAO-Molekülorbital-Theorie werden einige Näherungen angenommen, die zur wesentlichen Vereinfachung der Rechnung führen, weil praktisch nur noch ausgewählte Coulombwechselwirkungen betrachtet werden. Berücksichtigt man auch die nicht-klassischen Wechselwirkungen (wie die Wechselwirkungen zwischen den beiden spinverschiedenen Elektronen im gleichen Zustand) und relativistische Effekte oder geht man nicht mehr von der Näherung des idealen Gases oder der Born-Oppenheimer-Näherung aus, so erhält man eine wesentlich komplexere Schrödingergleichung, die auch nicht mehr unbedingt stationär sein muß. Die verbesserte Beschreibung des Moleküls durch Hinzunahme weiterer Wechselwirkungen ist typisch für ab-initio-Methoden.

Die zweite Möglichkeit zur Verbesserung der Ergebnisse liegt in einer Vergrößerung des Basissatzes der Lösungsfunktionen. Es können auch unbesetzte Atomorbitale herangezogen werden.

Die Beschreibung der einzelnen Atomorbitale kann verbessert werden, indem jedes durch einen vergrößerten Satz von Einzelfunktionen ausgedrückt wird. Eine Atomorbitalfunktion kann durch eine Summe von Gauß- oder Slaterfunktionen ausgedrückt werden (PRIMAS 1984, S.277 ff.). Die Gaußfunktion

$$\psi(r) = \alpha \cdot e^{-cr^2}$$

mit den möglichen Variationsparametern a und c hat den Vorteil, mathematisch einfach zu sein, da das Produkt zweier Gaußfunktionen wieder eine Gaußfunktion ergibt und so geschlossen integrierbar wird. Für die Darstellung einer Atomorbitalfunktion durch Gaußfunktionen werden aber relativ viele Einzelfunktionen benötigt, da der exponentielle Abfall der Atomorbitalfunktion nicht richtig wiedergegeben wird. Slaterfunktionen

$$\psi(r) = \alpha \cdot e^{-cr}$$

mit den möglichen Variationsparametern a und c sind numerisch komplizierter, ähneln aber mehr den Atomorbitalfunktionen. Man kann allerdings die Slaterfunktionen wiederum durch eine Summe von Gaußfunktionen annähern, was zu einem vergrößerten Basissatz führt, aber die numerischen Probleme verringert. Als minimaler Basissatz (PRIMAS 1984, S.280) gilt eine "double-Zeta"-Basis, bei der jedes AO durch zwei Slaterorbitalfunktionen angenähert wird, von denen jede durch eine Linearkombination von drei Gaußfunktionen mit festem Exponenten angenähert wird. Bei einem solchen Basissatz brauchen in der Variation nur noch noch die Koeffizienten der Linearkombination der einzelnen Gaußfunktionen optimiert werden.

Wenn man für jedes Molekül die einzelnen Atomorbitalfunktionen durch die Überlagerung von mehreren Einzelfunktionen annähert, hat man - anschaulich gesprochen - mehr Möglichkeiten, die Verformung der Atomorbitale durch den Einfluß der Nachbaratome zu berücksichtigen. Die chemische Erfahrung zeigt, daß durch unterschiedlich elektronegative Atome die Elektronen in Atomorbitalen benachbarter Atome beeinflusst werden, so daß Polarisierungen auftreten. Davon werden sogar kernnahe Elektronen betroffen, was man bei der NMR-Spektroskopie bewußt ausnutzt. Die "chemische Umgebung" beeinflusst die Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bei "starren" Atom-orbitalfunktionen kann man solche Einflüsse nicht berücksichtigen.

Noch weitergehend ist der Ansatz, auch Molekülorbital-Sätze mit nicht besetzten Molekülorbitalen zu berechnen und die Korrelation zwischen Konfigurationen des Grundzustandes und der angeregten Zustände zu berücksichtigen, was zu einer energetischen Absenkung der Elektronenenergien im Molekül führen kann. Allerdings verliert durch eine solche Rechnung die Molekülorbital-Theorie ihre Anschaulichkeit, da nicht mehr jeder elektronische Zustand eindeutig durch ein Molekülorbital beschreiben wird.

Möglichkeiten zur Vereinfachung innerhalb der Molekülorbital-Theorie

So wie man eine Verbesserung der Ergebnisse durch Hinzunahme weiterer Wechselwirkungen und durch einen erweiterten Basissatz an Lösungsfunktionen erreicht, kann der Aufwand durch Vernachlässigung bzw. Zusammenfassung von Wechselwirkungen und durch eine Reduktion des Basissatzes vermindert werden. Insbesondere bei semiempirischen Methoden werden Wechselwirkungen zusammengefaßt und Integrale vorgegeben, die beim Variationsproblem (zum Finden der optimalen Lösung der Schrödingergleichung) auftreten. Die Zusammenfassung der Wechselwirkungen des Atomkerns und der Elektronen der inneren

Schalen mit dem Valenz-elektron der äußeren Schale trägt insbesondere bei höheren Atomen wesentlich zur Verringerung des Aufwands bei. Dem entspricht eine Verringerung des Basissatzes der Atomorbitalfunktionen: Die Atomorbitalfunktionen der Zustände der inneren Schalen werden nicht zur Bildung der Molekülorbitalfunktionen herangezogen, so daß die Zahl der Variationsparameter erheblich sinkt. Diese chemisch inspirierte Herangehensweise entspricht der chemischen Erfahrung, die sich mit der gedanklichen Trennung des Atoms in Atomrumpf (= Atomkern + innere Schalen) und Valenzelektronen (= Elektronen der äußeren Schale) bei der Erklärung von Molekülen bewährt hat. Zulässig ist die Trennung nicht mehr bei den Übergangsmetallen, deren Reaktionsverhalten wesentlich von den Elektronen der vorletzten Schale bestimmt wird.

Eine weitere Verringerung des Basissatzes an Atomorbitalfunktionen läßt sich erreichen, wenn man innerhalb des Moleküls mit einem starren Kerngerüst, durch das eine bestimmte Geometrie der Atomorbitale vorgegeben ist, alle orthogonalen Atomorbital-Kombinationen, die bei der Konstruktion eines Molekülorbitals auftreten, ausschließt. Bei orthogonalen Atomorbitalfunktionen wird das Überlappungsintegral Null, so daß durch diese Kombination keine Änderung des Energieniveaus hervorgerufen wird.

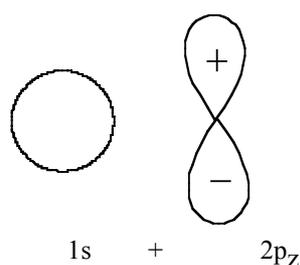


Abb.: nichtkombinierende Atomorbitalfunktionen, deren Überlappungsintegral Null ergibt.

Eine Überlappung zwischen dem $2p_z$ und dem $1s$ -Orbital ist nicht sinnvoll, wenn beide Atomkerne auf der x -Achse liegen. Zwischen dem $2p_x$ -Atomorbital und dem $1s$ -Orbital ist bei gleicher Geometrie der Kerne dagegen eine Überlappung der Atomorbitale möglich.

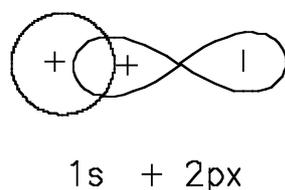


Abb.: kombinierende Atomorbitalfunktionen, deren Überlappungsintegral ungleich Null ist.

Durch eine solche Auswahl der Atomorbitale kann die Rechnung wesentlich vereinfacht werden. Wie weitgehend die Reduktion der Basis gehen kann, läßt sich gut an der Hückel-Molekülorbital-Theorie für organische Moleküle mit p -Elektronen verdeutlichen. Als typisches Molekül dieser Klasse kann das Benzolmolekül C_6H_6 gelten, bei dem sämtliche

Atomkerne in einer Ebene liegen, sie soll als xy-Ebene bezeichnet werden. In der Aufsicht bilden die 6 C-Atome ein regelmäßiges Sechseck. Die $2p_z$ -Atomorbitale der Kohlenstoffatome weisen einen Knoten in der xy-Ebene auf, sie sind also orthogonal zu den Atomorbitalen $1s$, $2s$, $2p_x$ und $2p_y$ des Kohlenstoffs sowie den $1s$ -Atomorbitalen des Wasserstoffs und sind deshalb nicht an der Bildung der Molekülorbitalfunktionen beteiligt, die ihr Maximum in der xy-Ebene besitzen. Während die Molekülorbitalfunktionen mit einem Maximum in der Kernverbindungsachse (die beim Benzol in der xy-Ebene liegt) als s-Molekülorbitale bezeichnet werden, bilden die $2p_z$ -Atomorbitale p-Molekülorbitale mit einem Minimum in der Kernverbindungsachse. In der Hückel-Theorie werden nur die p-Molekülorbitale untersucht, die orthogonal zum restlichen Elektronensystem sind. Die s-Elektronen und die Kerne bilden das Gerüst, das als bekannt vorausgesetzt wird. "Der erste Schritt im konventionellen HMO-Verfahren besetzt in der Separation der s- und p-Elektronensysteme. In Anbetracht der Orthogonalität der $s(sp^2)$ - und $p(p_z)$ -Orbitale wird angenommen, daß ihre Wechselwirkung vernachlässigbar klein ist und daß sich demnach das s- und das p-Elektronensystem getrennt behandeln lassen." (HEILBRONNER, BOCK 1978, S.76)

Beim Benzol werden nun aus den sechs $2p_z$ -Orbitalen des Kohlenstoffs durch die LCAO-Methode sechs p-Molekülorbitale (drei bindende p-Molekülorbitale und drei antibindende p^* -Molekülorbitale) gebildet, die nach dem Pauli-Prinzip besetzt werden. Für das Durchführen der Variationsrechnung werden empirisch gewonnene Werte für verschiedene Parameter (Überlappungsintegral, Teilenergien) benutzt und Wechselwirkungen zwischen nicht benachbarten Atomorbitalen vernachlässigt.

Die p-Elektronen weisen eine wesentlich höhere Energie als die s-Elektronen auf und sind deshalb für spektroskopisch interessante, relativ niederenergetische elektronische Anregungen zwischen den p- und den p^* -Orbitalen verantwortlich. Die p-Elektronen bestimmen auch weitgehend das Reaktionsverhalten, da sie eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der Kernverbindungsachsen aufweisen und so durch Potentiale, die von Fremdatomen hervorgerufen werden, relativ leicht zu stören sind. Das s-Elektronensystem ist spektroskopisch und vom Reaktionsverhalten her eher uninteressant. Dies sind mehr praktische Gründe, die dafür sprechen, besondere Methoden für Aromaten und andere Systeme mit p-Elektronen zu entwickeln.

Das HMO-Verfahren ist nur ein Beispiel für semiempirische Quantenchemie, die auf eine bestimmte Klasse Molekülen zugeschnitten ist. Es gibt eine Vielzahl von zweckbestimmten Verfahren, die sich im wesentlichen durch die Zahl der berücksichtigten Wechselwirkungen und Atomorbitale sowie durch die Art der Bestimmung von Näherungsausdrücken für die Durchführung der Variationsrechnung unterscheiden.

Zusammenfassung:

Ein ab initio -Ansatz setzt nur theoretisch ableitbare Größen und Parameter ein, er verzichtet auf experimentell gewonnene und gefittete empirische Größen, die nicht theoretisch abgesichert sind. Insofern kann er leicht von semiempirischen quantenmechanischen Näherungsverfahren unterschieden werden. Der Vorteil, daß es sich um ein physikalisch "sauberes" Verfahren handelt, birgt allerdings den Nachteil der großen numerischen Probleme. Ab initio-Rechnungen sind für größere Moleküle nicht geeignet, da diese zu komplex sind.

Der Wert der strengen, quantenphysikalischen Rechenverfahren - zu denen die ab initio-Methoden gehören - liegt mehr im Bereich des Verständnisses von Molekülen und des Phänomens "chemische Bindung" auf der Basis elementarer Wechselwirkungen. Wichtig ist auch, daß die empirischen Parameter der verschiedenen semiempirischen Näherungsverfahren praktisch über die ab-initio-Ergebnisse geeicht und auf ihre Güte überprüft werden können. Wenn das Näherungsverfahren für einfache Moleküle richtige Vorhersagen macht (Übereinstimmung mit ab-initio und mit experimentell gewonnenen Ergebnissen), wird es zunächst einmal auch als geeignet für kompliziertere Moleküle angesehen.

Die Leistungen der numerischen ab-initio- Quantenchemie lassen sich wie folgt charakterisieren: "Für Atome, Moleküle, Radikale und Ionen mit nicht allzu großer Elektronen-zahl spielen heute in der chemischen Forschung präzise numerische quantenchemische Voraussagen (wie etwas der Geometrie des Kerngerüsts, der Kernabstände, der Dissoziations- und Aktivierungsenergien) eine wichtige Rolle. Beeindruckend ist, daß kein einziger Fall bekannt ist, in dem eine sorgfältig ausgeführte quantenchemische Rechnung im Widerspruch zu experimentellen Resultaten steht. Bei kleinen Molekülen stimmen Theorie und Experiment mit phantastischer Genauigkeit überein. Für kleine, experimentell schwer zugängliche Moleküle, Radikale und Ionen kann die heutige numerische Quantenchemie billiger, schneller und genauer als das Experiment die vom Chemiker gewünschten Daten liefern." (PRIMAS 1985, S.112)

Die Genauigkeit der ab-initio-Methoden läßt sich mit semiempirischen Methoden auch erreichen (sogar für wesentlich kompliziertere Moleküle), nur sind die verwendeten Parameter empirisch ermittelt und dem Problem angepaßt. Die Größe als solche (z.B. Coulombintegral) ist zwar noch theoretisch begründet, aber nicht mehr der eingesetzte Zahlenwert. Der Zahlenwert wurde optimiert in Rückkoppelung mit dem Meßergebnis. Inwieweit man bei einem Molekül A gewonnene, empirische Parameter auf ein strukturell ähnliches Molekül B übertragen kann, muß in jedem Einzelfall entschieden werden. Deshalb "funktionieren" semiempirische Verfahren nur dann gut, wenn die chemische Erfahrung mit einfließt. Schon vor Beginn der Rechnung muß entschieden werden, welche bekannten Moleküle ähnlich sind oder auch nur einzelne ähnliche Strukturelemente enthalten und deshalb empirische Parameter liefern können. Semiempirische Methoden dienen nicht in erster Linie dem Verständnis der Natur von Molekülen, sondern sollen Daten liefern für physikalische Eigenschaften von Molekülen. Die Syntheseplanung neuer Stoffe kann durch die Quantenchemie unterstützt

werden, indem aus einer denkbaren Menge von Molekülen solche mit bestimmten gewünschten Eigenschaften ausgewählt werden.

Die Quantenmechanik ermöglicht im Rahmen der semiempirischen Verfahren die Interpretation der berechneten Größen, sie dient der Begründung für das Rechenverfahren und benutzten Größen, sie liefert aber nicht mehr die Werte für die eingesetzten Größen. Mithilfe der semiempirischen Verfahren lassen sich um den Preis der physikalisch sauberen Herleitung kompliziertere Systeme (kompliziert kann heißen: strukturell komplizierter oder dynamisch komplizierter) berechnen. Der dynamische Vorgang einer chemischen Reaktion kann untersucht werden, indem die Rechnung für eine Vielzahl von verschiedenen Kernkonfigurationen durchgeführt und nach lokalen Minima der Energie gesucht wird.

Die quantenchemischen, semiempirischen Näherungsmethoden entspringen praktisch aus einer der chemischen Denkweise angepaßten Quantenphysik. Sie können nicht auf Quantenphysik reduziert werden, obwohl sie mit einer "abgemagerten" Quantenmechanik arbeiten. Originär chemisch sind die Kenntnisse der chemischen Struktur, die bei der Auswahl der zu berücksichtigenden Parameter einfließen. Ein Beispiel hierfür ist die Trennung in Valenzelektronen, die bei den Rechnungen zu berücksichtigen sind, und Rumpfelektronen, die mit dem Kern zum Atomrumpf zusammengefaßt werden und als nicht weiter differenziertes Gebilde behandelt werden. Physikalisch ist diese Vorgehensweise nicht ableitbar, sie entspricht aber der chemischen Erfahrung und der Denkweise, die mit Strukturformeln hantiert. Die Zuordnung von Elektronen zu einer nur begrenzten Anzahl von Atomen kann vom Standpunkt der Physik aus nur aus dem Ergebnis einer Rechnung folgen, wenn ein Elektron in der Nähe von bestimmten Atomen seine höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat. Die semiempirische Quantenchemie setzt das allerdings oft schon voraus, sie legt vor dem Beginn der Rechnung fest, welches Elektron welchen Atomen zugeordnet wird und berechnet erst dann die detaillierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit (s. Benzolbeispiel zur HMolekülorbital-Methode).

Die semiempirische Quantenchemie ist nicht, wie es einem Physiker oft erscheinen mag, eine nicht mehr ganz exakte Quantenmechanik, sondern eine eigenständige Weiterentwicklung auf der Basis der Quantenmechanik. Eine zweite eigenständige Basis neben der Quantenmechanik ist die chemische Erfahrung, die sich in der Strukturtheorie ausdrückt und experimentell abgesicherte empirische Parameter liefert. Erst beide zusammen ergeben eine leistungsfähige Quantenchemie, die sich nicht allein auf Physik reduzieren läßt.

3.1.3. Was kann die Quantenphysik bei der Erklärung von Molekülen und ihren Eigenschaften leisten?

Durch quantenphysikalische Berechnungen gewinnt man Kenntnisse über Moleküle: die Energieeigenwerte und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen bei einer bestimmten Geometrie des Kerngerüsts. Ein Wassermolekül und der Stoff Wasser sind nun aber nicht das

gleiche, mit der Kenntnis des Wassermoleküls sind nicht alle Eigenschaften des Wassers bekannt. Bestimmte Eigenschaften können erst bei einem Aggregat von Molekülen auftreten und sind nicht direkt aus der Kenntnis des Einzelmoleküls und damit schon gar nicht aus der Quantenmechanik ableitbar. Die Angabe des Aggregatzustands "flüssig" ergibt für ein einzelnes Molekül keinen Sinn. Der Aggregatzustand ist eine neue Größe, die bei einer Vergrößerung des Systems auftritt. Primas (PRIMAS 1985, S.117 ff.) bezeichnet solche Eigenschaften, die bei einer Komplexitätszunahme des Systems auftauchen, als emergente Eigenschaften: "Unter **Emergenz** versteht man das Auftauchen von qualitativ neuen Eigenschaften, wenn man von einem hierarchisch tieferen Niveau zu einem höheren Organisationsniveau aufsteigt." Mit der Kenntnis des Moleküls ist daher keine vollständige Kenntnis des Stoffs und seiner Eigenschaften verbunden. Der Grad der Kenntnis verschiedener Stoffeigenschaften ist allerdings unterschiedlich, da die Stoffeigenschaften unterschiedlich stark von dem Verhalten des Einzelmoleküls bestimmt werden.

3.1.3.1. Eigenschaften der Einzelmoleküle

Mit der stationären Schrödingergleichung und den dazugehörigen Lösungen werden Quantensysteme in bestimmten, stationären Zuständen beschrieben. Der Zustand ist durch die Angabe der Energieeigenwerte der Elektronen in den einzelnen Eigenzuständen, durch ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ihren Spin und durch die Konfiguration des Kerngerüsts charakterisiert. Makroskopische Phänomene, die auf energetischen Übergängen zwischen diskreten Energieniveaus (oder zwischen einem diskreten Energie-niveau und dem Vakuum) beruhen, können unmittelbar und meist auch quantitativ erklärt werden. Eine andere Klasse von makroskopischen Eigenschaften ist über die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit erklärbar. Eine dritte Klasse von Eigenschaften ist über das Kerngerüst und seine Bewegungen erklärbar.

Inwieweit die Eigenschaften der Stoffe durch die Quantenmechanik direkt ableitbar oder auch nur qualitativ erklärbar sind, hängt im wesentlichen davon ab, wie weit die Bedingungen der verschiedenen Näherungen erfüllt sind. Aufgrund der sehr weitgehenden Näherung des idealen Gases, die die Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen den isoliert gedachten Molekülen fordert, kann man erwarten, daß sich die Eigenschaften von Gasen (mit eher geringen zwischenmolekularen Wechselwirkungen) besser erklären lassen als von Flüssigkeiten oder Molekülkristallen. Bei realen Stoffen dürfte vor allem diese Näherung zu Problemen führen, da viele physikalische Eigenschaften und das chemische Verhalten erst durch die Wechselwirkung mit anderen Molekülen evident werden. Die adiabatische Näherung ist wohl weniger problematisch, denn in der Form der Born-Oppenheimer-Näherung kann die Bewegung des Kerngerüsts separiert werden. Der Einfluß der Temperatur ist vor allem für die Bewegung des Kerngerüsts (Translation, Schwingung und Rotation) wichtig und kann berücksichtigt werden.

Direkt ableitbar sind Kenngrößen isolierter Moleküle. Die energetischen Größen sind durch Messungen an gasförmigen Atomen und Molekülen in der Gasphase direkt zugänglich. Als **Bindungsenergie** wird der Energiegewinn des Moleküls gegenüber den isolierten Atome bzw. zweier Molekülbruchstücke bezeichnet. Experimentell läßt sie sich durch die Spaltung des Moleküls in die gewünschten Bruchstücke z.B durch die Einwirkung von Photonen bestimmen. Unproblematisch ist dies bei zweiatomigen Molekülen, da nur wenige Bruchstücke (zwei Atome oder zwei entgegengesetzt geladene Ionen) auftreten. Bei größeren Molekülen kann man keine Aufspaltung des Moleküls in Einzelatome erwarten, das Molekül wird in wenige Bruchstücke zerlegt. In der chemischen Thermodynamik wird die Standardbildungsenthalpie zur energetischen Kennzeichnung von Stoffen benutzt. Die Standardbildungsenthalpie gibt an, welche Energie bei der Bildung von 1 mol eines Stoffes aus den Elementen unter Standardbedingungen nötig ist.³⁴ Durch die Kenntnis der Standardbildungsenthalpie kann die Bindungsenergie überprüft werden. Direkter bestimmbar sind Bindungsenergien, die bei der Spaltung des Moleküls in zwei Bruchstücke auftreten und die in der Chemie einzelnen Bindungen zugeschrieben wird (bei der Spaltung in zwei Bruchstücke wird die Energie der "zerstörten" Bindung bestimmt). Im Rahmen einer an Molekülorbitalen orientierten Quantenchemie ist die Zuordnung einer Bindungsenergie zu einzelnen, zwischen zwei Atomen lokalisierten Bindungen äußerst problematisch. Bei der Berechnung von Bindungsenergien hat man sehr viele Einzelenergien zu berücksichtigen (Elektronenenergien und die Energien der Kerne), die zudem noch relativ groß gegenüber der Bindungsenergie sind, so daß sich durch kleine, relative Fehler in den Einzelenergien große Fehler der Bindungsenergie ergeben. Gut genäherte Bindungsenergien können nur durch relativ aufwendige quantenmechanische Rechnungen berechnet werden.

Vorhersagen zur Stabilität von Stoffen aufgrund der berechneten Bindungsenergie von Stoffen sind nur dann zuverlässig, wenn mit ausgefeilten numerischen Methoden die Energien des Moleküls und aller möglichen Spaltprodukte berechenbar sind. Die Spaltung des Moleküls in die einzelnen Atome ist eher von theoretischen Interesse. Chemisch relevant sind Spaltungen in Bruchstücke und vor allem Umlagerungsreaktionen, auch verbunden mit einer Zusammenlagerung mit anderen Molekülen. Eine Stabilitätsvorhersage aufgrund der Rechnung ist deshalb außerordentlich aufwendig, sobald die Moleküle etwas komplexer werden.

Als **Ionisierungsenergie** wird die Energie bezeichnet, die nötig ist, um ein Elektron von dem Eigenzustand in das Vakuum zu versetzen. Näherungsweise kann man annehmen, daß die Ionisierungsenergie gleich der Elektronenenergie des Eigenzustands ist. Dabei wird nach

³⁴ Bei Standardbedingungen ($T = 0 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$) bildet Graphit die stabilste Modifikation des Kohlenstoffs. Ist die Enthalpie bekannt, die zur Bildung von Graphit aus atomarem Kohlenstoff nötig ist, kann unmittelbar auf die Bindungsenergie umgerechnet werden.

Koopmanns Theorem vernachlässigt, daß bei einer Ionisierung die restlichen Elektronen des Moleküls beeinflußt werden.

Experimentell ist die Ionisierungsenergie z. B. über die Photoelektronenspektroskopie direkt zugänglich. Die Methode der Photoelektronenspektroskopie, die den Photoeffekt ausnutzt, ist noch relativ neu.³⁵ Der Stoff wird in der Gasphase mit monoenergetischen Photonen (z.B. mit der 21,22 eV-Linie der Helium-Gasentladung oder mit Photonen der Synchrotronstrahlung) bestrahlt, anschließend wird die Energie der aus den Atomen bzw. Molekülen emittierten Photoelektronen bestimmt und in einem Spektrum dargestellt. Durch die Differenz zwischen der Photonenenergie und der kinetischen Energie des Elektrons ist die Ionisierungsenergie bestimmt. War die Energie der Photonen hoch genug (Röntgenquanten der Synchrotronstrahlung), sind die Energieniveaus aller Elektronen des Moleküls bestimmbar. Damit hat man eine sehr direkte Methode, das Energieniveau jedes einzelnen Zustands zu bestimmen, da in der Regel pro Molekül immer nur ein Elektron entfernt wird. Man ist nicht mehr nur auf optische Absorptions- und Emissionsspektren angewiesen, die durch Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen hervorgerufen werden. Die Photoelektronenspektroskopie ersetzt aber nicht die optische Spektroskopie, da die Untersuchung von angeregten Zuständen nur beschränkt möglich ist. Außerdem ist die Photoelektronenspektroskopie experimentell sehr viel aufwendiger.

Direkt aus den quantenmechanischen Berechnungen zu entnehmen ist auch die Struktur des Kerngerüsts, die durch Bindungswinkel und Bindungslängen zwischen den als punktförmig gedachten Kernen bestimmt wird. An gasförmigen Proben können die Abstände zwischen den verschiedenen Kernen des Moleküls experimentell unmittelbar durch Neutronenbeugung (Streuung von Neutronen an den Kernen) und Elektronenbeugung (Streuung von Elektronen an den Molekül-Elektronen) bestimmt werden (ATKINS 1988, S. 583f.). Man erhält die Abstände zwischen allen denkbaren Atomkern-paaren des Moleküls, was bei größeren Molekülen schnell unübersichtlich wird. Die Abstände lassen sich allerdings nicht aus den Spektren direkt ableiten, sondern werden durch einen Vergleich gewonnen: man berechnet für verschiedene denkbare Konfigurationen Spektren und vergleicht mit dem gemessenen Spektrum (BARROW 1984, S. 286). Berechnen läßt sich der Abstand und der Bindungswinkel benachbarter Atomkerne bei einfachen Molekülen auch durch die Auswertung von Rotationsspektren, die von Stoffen in der Gasphase aufgenommen werden können.³⁶

Die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen innerhalb eines isolierten, einzelnen Moleküls ist experimentell durch Elektronenbeugung kaum zu bestimmen, da die Intensitäten zu gering sind. Von kristallinen Festkörperproben liegen dagegen ausgezeichnete

³⁵ Zur experimentellen Methode s. ATKINS 1988, S. 490ff.

³⁶ Zur Bestimmung von Bindungslängen und Bindungswinkeln kleinerer Moleküle über die Rotationsspektroskopie s. BARROW 1984, I S. 203ff.)

Meßergebnisse vor, die mit Hilfe der Röntgenbeugung gewonnen wurden.³⁷ An den ausgedehnten Elektronenverteilungen innerhalb des Kristalls wird die Röntgenstrahlung gebeugt (Bragg'sche Reflexion). Die Beugung findet an der ausgedehnten, periodischen Elektronenverteilung des Kristalls statt. Im Beugungsmuster ist der Abstand der Beugungslinien abhängig von dem Abstand der Kristallelemente, während die Linien-gestalt (charakterisiert die Linienbreite und die Intensitätsverteilung) abhängig von der Ladungsverteilung der Kristallelemente ist. Hohe Ladungsdichten in Kernnähe (Rumpfelektronen) verursachen eine andere Liniencharakteristik als niedrige Ladungsdichten.

Bei der Auswertung kann man die Information allerdings wieder nicht direkt aus dem Spektrum entnehmen und dann die Elektronendichteverteilung "berechnen", sondern muß im Prinzip umgekehrt vorgehen: Man errechnet mit einer angenommenen (plausiblen) Molekularstruktur die Verteilung der Röntgenreflexe und vergleicht diese Verteilung mit der experimentellen. Mit Hilfe einer Fouriertransformation kann man aus der angenommenen Elektronendichteverteilung in einer Elementarzelle des Kristalls die Lage und Intensität der einzelnen Maxima berechnen. War die vorausgesetzte Molekularstruktur richtig, so sollten theoretisches Spektrum und errechnetes Spektrum übereinstimmen. Andernfalls muß die theoretische Struktur geändert werden. Als "Fixpunkt" kann die Position der Kerne eingehen, die mit relativ großer Sicherheit durch Neutronenbeugung bestimmt werden kann. Mit dieser Methode kann man also die eigenen Vorstellungen zur Elektronendichteverteilung auf die Stimmigkeit überprüfen und korrigieren, wobei die Messung sehr aufwendig ist. Es muß teilweise wochenlang bei sehr tiefen und konstanten Temperaturen gemessen werden, um den Einfluß von Gitterschwingungen zurückzudrängen. Mit dem gleichen Einkristall muß man zunächst die Position der Kerne und dann die Elektronendichteverteilung bestimmen.

Abb. a) Struktur des Moleküls Oxalsäuredihydrat; b) Gesamtelektronendichte³⁸

³⁷ Einen Übersichtsartikel zu diesem Verfahren liefert R. BOESE mit "Kann man chemische Bindungen sehen?" in: Chemie in unserer Zeit, 23 (1989), S. 77 ff.

³⁸ Abb. aus BOESE 1989, S. 81

Ein prinzipielles Problem bei der Bestimmung der Elektronendichteverteilung ist, daß man sie immer nur für die Gesamtheit aller Elektronen für Moleküle als Bausteine eines Kristalls bestimmen kann und nie für ein einzelnes Elektron innerhalb eines einzelnen Moleküls.

Zusammenfassend kann man zur Meßbarkeit der Eigenschaften des Mikroobjekts Molekül feststellen, daß bei einem Ensemble von Molekülen eines Gases die Lage der Energieniveaus der einzelnen elektronischen Zustände und die Geometrie des Kerngerüsts relativ gut experimentell bestimmbar sind, während die Gesamtelektronendichteverteilung nur für Moleküle innerhalb eines Festkörpers bestimmbar ist. Die Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen eines bestimmten Zustands lassen sich nur schlecht experimentell belegen. Damit lassen sich auch Zuordnungen von Elektronen zu lokalisierten Bindungen kaum durch Messungen zur Elektronendichte belegen.

3.1.3.2. Moleküleigenschaften und Stoffeigenschaften

Neben den energetischen Größen, die unmittelbar spektroskopische Ergebnisse erklären, ist auch die Ladungsverteilung innerhalb eines Moleküls (Kern- und Elektronenladung) Basis für die Erklärung bestimmter, makroskopischer Stoffeigenschaften. Die Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls bestimmt, ob das Molekül ein permanenter Dipol ist oder nicht. Die Dipolstärke bestimmt maßgeblich die Größe der zwischenmolekularen Wechselwirkungen, so daß eine makroskopische Stoffeigenschaft wie der Aggregatzustand durch Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen zwar nicht vorhergesagt, aber qualitativ erklärt werden kann. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen stören somit zwar die Berechenbarkeit von Eigenschaften der Einzelmoleküle, sie können ihrerseits aber durch die Ergebnisse einer quantenmechanischen Berechnung eines Moleküls qualitativ - evtl. sogar halbquantitativ - erklärt werden.

Die Stärke eines Dipols μ berechnet sich nach

$$\mu = \int_V \rho(r) \cdot r \cdot dV$$

Die Ladungsverteilung $\rho(r)$ des Moleküls kann aus dem Kerngerüst und der berechneten Aufenthaltswahrscheinlichkeit oder der experimentell bestimmten Ladungsdichte ermittelt werden. Fallen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladung nicht zusammen, so liegt ein permanenter molekularer Dipol vor. Das permanente Dipolmoment der Moleküle bestimmt die Dielektrizitätszahl eines Stoffes und kann über die Bestimmung der Dielektrizitätszahl gemessen werden. Man muß allerdings beachten, daß bei der ausgedehnten Ladungsverteilung eines Moleküls neben dem permanenten auch ein induziertes Dipolmoment auftritt und beide zusammen die Dielektrizitätszahl des Stoffes bestimmen. Die Auswirkungen der beiden Dipolkomponenten auf die Dielektrizitätszahl sind unterschiedlich temperaturabhängig. Eine erhöhte Temperatur verhindert eine vollständige Ausrichtung der permanenten Dipole im elektrischen Feld, während die Ausrichtung der induzierten Dipole

nicht betroffen ist. Durch eine temperaturabhängige Bestimmung der Dielektrizitätszahl kann der Einfluß der permanenten und induzierten Polarisation der Moleküle auf das dielektrische Stoffverhalten unterschieden werden (BARROW I 1984, S. 247 ff.).

Die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung, die durch ein permanentes Dipolmoment m zwischen gleichen Teilchen eines Reinstoffs verursacht wird, wird durch die potentielle Wechselwirkungsenergie V_p bestimmt, für die gilt:

$$V_p = \text{const. Fehler!}$$

Die Stärke der Wechselwirkung ist umso größer, je höher das Dipolmoment ist und je niedriger der Molekülabstand und die Temperatur sind (BARROW II 1984, S.188ff.). Zusätzlich tritt eine Wechselwirkung zwischen den permanenten Dipolen und induzierten Dipolen auf, da jedes Molekül ein permanenter Dipol ist, aber aufgrund der ausgedehnten Ladungsverteilung auch wieder selbst polarisierbar ist. Die hierdurch verursachte Wechselwirkungsenergie V_I

$$V_I = \text{Fehler!}$$

ist zusätzlich abhängig von der Polarisierbarkeit a , aber nicht mehr von der Temperatur. Als dritte Wechselwirkungsenergie kommt die sogenannte Londonsche Dispersionsenergie V_L hinzu, die auch bei Molekülen ohne permanentes Dipolmoment auftritt. Moleküle mit einer hohen Polarisierbarkeit a verfügen über leicht bewegliche Elektronen ³⁹. Im zeitlichen Mittel ist die Ladung innerhalb eines unpolaren Moleküls symmetrisch verteilt. Für beliebig kurze Zeitspannen muß das nicht mehr gelten, so daß ein individuelles Molekül momentan ein Dipol sein kann und wiederum bei Nachbar-molekülen ein Dipolmoment induzieren kann. Die Richtung des Dipolmoments bezüglich des Moleküls ist beliebig und wechselt ständig. ⁴⁰ Die Londonsche Dispersionsenergie ist die Ursache für van-der-Waals-Wechselwirkung bei unpolaren Stoffen, die das Abweichen der realen Gase von dem Verhalten der idealen Gase kennzeichnen. Die Londonsche Dispersionsenergie ist neben der Polarisierbarkeit a auch von der Ionisierungsenergie I des Moleküls abhängig und berechnet sich zu

$$V_L = \text{Fehler!}.$$

Die Dispersionsenergie ist bei ungefähr gleich großen Molekülen von vergleichbarer Größe und im Gegensatz zur Dipolwechselwirkung bei kleinen, einfachen Molekülen nicht so sehr

³⁹ Leicht bewegliche Elektronen in einem Teilchen ohne permanentes Dipolmoment wären gleichzusetzen mit Elektronen in Zuständen, die durch eine relativ gleichmäßig verteilte Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb des ganzen Moleküls gekennzeichnet sind.

⁴⁰ Eine Herleitung zur Größe der Londonschen Dispersionsenergie anhand des Wasserstoff-Moleküls mittels der VB-Methode findet man bei BARROW 1984, A33ff.. Bei der durchgeführten Störungsrechnung müssen Störungen zweiter Ordnung berücksichtigt werden. Van der Waals nähert sich dem Problem des realen Gases von der Seite der Thermodynamik aus und verursacht die Abweichung des realen vom idealen Gasverhalten durch empirische Korrekturglieder an der thermodynamischen Zustandsgleichung für Gase zu erfassen. Eine Begründung der Größe der Wechselwirkungsenergie von Seiten der Thermodynamik ist nicht gefordert und auch nicht leistbar.

strukturabhängig. Bei größeren Molekülen oder Kristallverbänden findet man größere Unterschiede in der Delokalisation der Elektronen und damit in der Polarisierbarkeit und der Dispersionsenergie. Vergleicht man bei Molekülen vergleichbarer Größe den Beitrag der einzelnen Energieformen zur Gesamtenergie, so unterscheiden sich die Summe der Beiträge der Dispersionsenergie und der durch induzierte Dipole verursachten Wechselwirkungsenergie kaum, während die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie erhebliche Unterschiede aufweist. Die Londonsche Dispersionsenergie ist stark von der Polarisierbarkeit abhängig, die wiederum mit steigender Molekülgröße wächst.

Alle drei Energien zusammen bestimmen die Größe der zwischenmolekularen Wechselwirkung und können als "Bindungsenergie" interpretiert werden, die bei der Trennung eines Molekülaggregats in isolierte, wechselwirkungsfreie Moleküle aufgebracht werden muß. Die innere Energie eines Stoffes setzt sich zusammen aus der Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen (potentielle Energie) und der thermischen Energie der Moleküle (kinetische Energie). Ein direkter experimenteller Bezug zur Überprüfung der berechneten Wechselwirkungsenergie kann über das Verdampfen einer Flüssigkeit hergestellt werden. Im molekularen Bild muß dazu die Bindungsenergie zwischen den Einzelmolekülen überwunden und den Molekülen der Gasphase eine kinetische Energie vermittelt werden. Experimentell ist nur die Summe aller Energien als Verdampfungsenthalpie meßbar. Die auf der Basis der gemessenen Dipolmomente und Polarisierbarkeiten berechnete Bindungsenergie zwischen benachbarten Molekülen und die Verdampfungsenthalpie stimmen in der Größenordnung überein, jedoch ist die Verdampfungsenthalpie ca. doppelt so hoch wie die berechnete Bindungsenergie.

Eine Ursache ist die fehlende Berücksichtigung der kinetischen Energie der Moleküle in der Gasphase. Werden bei der Berechnung nur unmittelbar benachbarte Molekülpaare mit einem festen Abstand berücksichtigt, so entfällt ein großer Teil der Bindungsenergie. Durch eine Vergrößerung der Zahl der Wechselwirkungen und die Berücksichtigung der Eigenbewegung der Moleküle lassen sich bessere Ergebnisse erzielen. Die Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpie von der Dipolstärke, von der Polarisierbarkeit und von der Temperatur wird aber auch bei einer einfachen Berechnung richtig wiedergegeben.

Molekül	Dipolmoment m in 10^{-30} As m	Polarisierbarkeit a in 10^{-30} m ³	V_D in 10^{-22} J	V_I in 10^{-22} J	V_L in 10^{-22} J	$V_D + V_I + V_L$ in kJ mol^{-1}	Verd. enthalpie DH in kJ mol^{-1}
He	0	0,2			0,5	0,5	0,09
Ar	0	1,6			2,9	2,9	6,6
Xe	0	4,0			18	18	13,0
HCl	3,6	2,6	1,2	0,36	7,8	9,4	16,1

HBr	2,6	3,6	0,39	0,28	15	16	17,6
HJ	1,3	5,4	0,021	0,10	33	33	18,2
H ₂ O	6,1	1,5	11,9	0,65	2,6	15	39,4
NH ₃	5	2,2	5,2	0,63	5,6	11	23,3

Tabelle: Vergleich der berechneten zwischenmolekularen Bindungsenergie und der Verdampfungsenthalpie von Flüssigkeiten bei 25°C und einem festen Molekülabstand von 0,5 nm. Tabelle nach BARROW 1973, S. 516

Die qualitative Übereinstimmung der berechneten zwischenmolekularen Bindungsenergie und der gemessenen Verdampfungsenthalpie zeigt, daß eine Erklärung physikalischer Eigenschaften auf der Basis des Konzepts der molekularen Dipole (unterschieden in permanente, induzierte und "fluktuierende" Dipole) möglich ist.

Mit der Vorstellung einer kontinuierlichen, stationären Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls kann die Erklärung permanenter, molekularer Dipole geleistet werden. Die Londonsche Dispersionswechselwirkung wird auf fluktuierende Ladungsverteilungen zurückgeführt, die ihre Ursache in den Schwankungen der Ladungsverteilung um den Durchschnitt haben. Die Elektronen eines Moleküls erzeugen also aufgrund ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit im zeitlichen Durchschnitt einen permanenten Dipol konstanter Stärke und Richtung, während zusätzlich ständig wechselnde momentane Dipolmomente auftreten.

Eine solche Erklärung der molekularen Dipole beruht auf einer statistischen Deutung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Mithilfe der Quantenmechanik wird eine detaillierte Beschreibung des Mikroobjekts Molekül oder Atom als System mit einem ständig wechselnden Dipolmoment bei einem bestimmten zeitlichen Durchschnittsdipolmoment möglich. Auf der Basis der molekularen Dipole werden makroskopische Stoffeigenschaften über Wechselwirkungen zwischen den molekularen Dipolen erklärbar. Hier wurde nur die Verdampfungsenthalpie angeführt, weil sie in einen ziemlich direkten Zusammenhang zur Bindungsenergie zu bringen ist.

Als weitere makroskopische physikalische Eigenschaften ist der Siede- und Schmelzpunkt eines Stoffes zu nennen, der über den Dampfdruck direkt mit der Verdampfungsenthalpie DH_V bzw. der Größe der zwischenmolekularen Bindungsenergie V zusammenhängt (BARROW 1984, S. 195):

$$p = \text{const.} \cdot e^{-\frac{V(r)}{kT}} \quad \text{oder} \quad p = \text{const.} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

wobei allerdings die Terme DH_V sowie V selbst wieder nicht linear von der Temperatur abhängen (s.o.). Somit kann aus der Kenntnis der Verdampfungsenthalpie nicht sofort quantitativ direkt auf die Siedetemperatur geschlossen werden, sowohl die Verdamp-

fungsenthalpie als auch der Siedepunkt stellen aber makroskopische Stoffeigenschaften dar, auf die sich die zwischenmolekularen Anziehungen unmittelbar auswirken.

Vollständig bekannt durch die Kenntnis der Struktur des Kerngerüsts sind die Schwingungs- und Rotationsspektren von gasförmigen Stoffen. Ebenso verhält es sich mit den Absorptionsspektren gasförmiger Stoffe, die durch Elektronenübergänge in den Molekülen bestimmt sind, den Spektren ist nur noch eine Schwingungs- und Rotationsfeinstruktur überlagert.

Anders ist es bei der Farbe von Feststoffen oder Flüssigkeiten. Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums wird durch Absorptionvorgänge einzelner Elektronen in einzelnen Molekülen des Molekülverbands bestimmt. Sie läßt sich aus der Kenntnis des Moleküls vorhersagen. Jede Störung eines elektronischen Zustands durch Schwingung, Rotation oder Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen ändert den Eigenzustand geringfügig, so daß nicht mehr alle Moleküle eines Molekülaggagats energetisch vollständig entartet sind. Die hieraus resultierende Verbreiterung des Absorptionsmaximums ist durch Wechselwirkungen zwischen den Molekülen erklärbar, aber nicht quantitativ aus den quantenphysikalischen Rechnungen vorhersagbar. Da die Breite der Absorptionsbande die Brillianz des Farbtons bestimmt, kann das Phänomen Farbe zwar weitgehend quantenmechanisch erklärt, aber nicht ganz vollständig berechnet werden.

3.2. Darstellung im Rahmen des eigenen Konzepts

Die Untersuchung von Molekülen wird beispielhaft für einfache zweiatomige Moleküle vorgenommen. An erster Stelle steht das Wasserstoffmolekül H_2 , ergänzt durch weitere homonukleare Moleküle der Stoffgruppe der Halogene (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2). Die heteronuklearen Moleküle HF , HCl , HBr und HI ergänzen die Stoffauswahl. An diesen zweiatomigen Moleküle soll beispielhaft der Unterschied zwischen einem Atom und Molekül (Phänomen chemische Bindung) und die Abhängigkeit der Eigenschaften des Mikrosystems Molekül von seinem Aufbau gezeigt werden.

3.2.1. Zu erklärende Phänomene

Zur Erklärung von Stoffeigenschaften und zur Reaktivität von Stoffen als einer Anwendung von Quantenphysik in der Schule sind qualitative oder halbquantitative Ergebnisse ausreichend. In einer Art "molekularen Programm" soll versucht werden, mit den aus der Modellierung des Mikrosystems Molekül gewonnenen Kenntnissen über die Zustände ausgewählter Valenzelektronen die Eigenschaften der Moleküle abzuleiten und aus den Moleküleigenschaften wiederum bekannte makroskopische Stoffeigenschaften zu erklären. Diese Vorgehensweise liegt nahe, da aus wenigen molekularen Kenngrößen eine Vielzahl von physikalischen und chemischen Eigenschaften erklärt werden kann (s. Abschnitt 3.1.3). Die "Basisgrößen" hierfür sind die Bindungsenergie und die Dipolstärke der Moleküle.

Molekül	Bindungsdissoziationsenthalpie in kJ/mol	Dipolmoment m in 10^{-30} Cm	Polarisierbarkeit a in 10^{-30} m ³
H_2	436	0	0,2
F_2	155	0	
Cl_2	242	0	
Br_2	193	0	
I_2	151	0	
HF	565	6,37	0,51
HCl	431	3,60	2,63
HBr	366	2,67	3,61
HI	299	1,40	5,45

Tabelle 2: Die molekularen Kenngrößen Bindungsdissoziationsenthalpie (nach ATKINS 1988, S. 864), Dipolmoment und Polarisierbarkeit (ATKINS 1988, S. 871) für Wasserstoff, Halogene und Halogenwasserstoffe

Für die Erklärung der **Bindungsenergie** ist nicht die Kenntnis der Energieniveaus und Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilungen aller elektronischen Zustände nötig, sondern nur relative Veränderungen zwischen Anfangs- und Endzustand)d.h. zwischen den isolierten

Atomen und dem Molekül). Im Chemieunterricht sind solche Vergleiche zwischen Anfangs- und Endzustand (vor und nach der Reaktion) oder Vergleiche zwischen strukturell ähnlichen Molekülen (wie der Vergleich physikalischer und chemischer Eigenschaften der Halogenwasserstoffe) üblich. Die Bindungsenergie ist die Basis für die Erklärung der Stabilität eines Moleküls und damit auch für die Stabilität eines Stoffes. Zu erklären ist die Abnahme der Stabilität in der Reihe vom Fluor über Chlor und Brom zum Jod ebenso wie in der Reihe vom Fluorwasserstoff über Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff zum Jodwasserstoff.

Das **Dipolmoment** - evtl- ergänzt um die Polarisierbarkeit - ist die Basis für die Erklärung sämtlicher physikalischer Stoffeigenschaften, die über zwischenmolekulare Wechselwirkungen der Moleküle untereinander gedeutet werden (s. Abschnitt 3.1.3.: Siedepunkt, Schmelzpunkt, Verdampfungswärme, Viskosität) und für die Löslichkeit der Stoffe in polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Auch das chemische Reaktionsverhalten wird von der Polarität der Moleküle beeinflusst. Erklärt werden sollen aber nur die relativ leicht experimentell faßbaren physikalischen Eigenschaften.

Molekül	Siedepunkt inK	Verdampfungsenthalpie in kJ/mol	Viskosität in 10^{-6} Pa s bei ca. 20°C
H ₂	20,38	0,916	8,76
F ₂	85,1	4,70	
Cl ₂	239,1	20,41	13,2
Br ₂	332,4	29,45	15,1
I ₂	458,4	41,80	-
HF	290	30,23	
HCl	187,0	16,1	14,3
HBr	201,4	17,6	18,2
HI	234,1	18,2	

Tabelle 3: Die Eigenschaften Siedepunkt und Verdampfungsenthalpie beim Siedepunkt (nach ATKINS 1988, S. 865, für die Halogenwasserstoffe nach BARROWS, 1973, S. 516) sowie Viskosität (HANDBOOK 1975, S. F56-59)

Die Zunahme des Siedepunktes, der Verdampfungsenthalpie und der Viskosität ist zum mit der steigenden Molekülmasse erklärbar. Daneben hat aber auch die Dipolstärke der Moleküle einen entscheidenden Einfluß auf diese Stoffeigenschaften. Sie kann erklären, warum z.B. Fluorwasserstoff durchgängig aus der Reihe fällt und trotz geringer Molekülmasse hoch siedet. Um das unterschiedliche Siedeverhalten von strukturell ähnlichen Stoffen zu erklären, werden nicht die zwischenmolekularen Kräfte berechnet, wie es bei genauer Kenntnis der Größe, der Dipolstärke und der Polarisierbarkeit des Moleküls möglich wäre. Es werden vielmehr Vergleiche angestellt: Je größer die Molekülmasse, desto höher wird der Siedepunkt; je größer die Dipolstärke, desto höher wird der Siedepunkt. Die Dipolstärke selbst wird über die Stärke

der Bindungspolarität erklärt. Mit dieser halbquantitativen Vorgehensweise wird das Augenmerk auf geringe Unterschiede in sonst ähnlichen Molekülen gelenkt, es werden Beziehungen zwischen Struktur des Mikrosystems Molekül und den makroskopischen Stoffeigenschaften hergestellt.

Die Erklärungen sind qualitativer oder halbquantitativer Art und ermöglichen insbesondere über den Vergleich der Dipolstärke (unter Berücksichtigung der Molekülmasse) ein Verständnis des Verhaltens von chemisch verwandten Stoffen. Die Basis für die Erklärung der Dipolstärke soll die räumliche Verteilung der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang der Kernverbindungsachse liefern, die aus dem Quadrat der Eigenfunktionen ermittelt wird.

Es soll nicht versucht werden, makroskopische Stoffdaten aus der Kenntnis der Moleküle quantitativ vorherzusagen. Dies wäre in der Schule weder leistbar noch sinnvoll. Der Schwerpunkt liegt auf dem grundsätzlichen Verständnis der Moleküleigenschaft Dipolstärke und der Bindungsenergie. Vergleiche zwischen ähnlichen Stoffen orientieren sich am Chemieunterricht, wo die Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaft einen breiten Raum einnimmt. In Schulbüchern zur Chemie wird das unterschiedliche Verhalten strukturell ähnlicher Stoffe auf leichte Unterschiede in der Elektronenverteilung (unterschiedlich polare Bindungen), zurückgeführt. (JAECKEL 1988, S.36f.)

Die quantenphysikalische Beschreibung der Moleküle orientiert sich an der der Atome - ein Molekül wird als Mikrosystem aufgefaßt, bei dem nur die Anordnung der Kerne bzw. der aus Atomkern und weiteren Elektronen zusammengesetzten positiven Ionen fest vorgegeben ist. Mit der zeitunabhängigen Form der Schrödingergleichung werden die Zustände untersucht, die ausgewählte Elektronen in diesem stationären System einnehmen können. Jedes dieser Elektronen gehört dabei dem ganzen Molekül an. Aus der Kenntnis der Strukturformel kann ein Elektronenpaar ausgewählt werden, bei dem sich der Zustand in den einzelnen Atomen und dem Molekül besonders stark unterscheidet. In der Sprache der Chemie wären es die "Bindungselektronen", die ihre höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Mitte zwischen den beiden Atomkernen eines homo-nuklearen Moleküls haben. Elektronen anderer Zustände weisen die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit jeweils im Einflußbereich nur eines Atomkerns auf, die sich zwischen Atom und Molekül nur wenig unterscheiden.

Durch eine Beschränkung der Modellierung auf Wasserstoff und die Gruppe der Halogene werden Vergleiche zwischen strukturell ähnlichen Molekülen angestellt, bei denen die betrachteten Elektronen eine rotationssymmetrische Verteilung entlang der x-Achse zeigen.

3.2.2. Grundlagen der Modellierung

Mit der Modellierung soll versucht werden, den Unterschied zwischen Atom und Molekül, zwischen homo- und heteronuklearen Molekülen, zwischen Grund- und Anregungszustand herauszuarbeiten. Dabei kommt es im wesentlichen auf die Unterschiede der elektronischen

Eigenzustände hinsichtlich der Energie und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, weniger auf die absoluten Werte. Das Modell muß also in der Lage sein, die charakteristischen Unterschiede in der Struktur zwischen Atom und Molekül, zwischen homo- und heteronuklearen Molekülen zu repräsentieren. Für ein qualitatives Vorgehen kann der Potentialtopfansatz benutzt werden, wenn entsprechende Computersimulationen zur Verfügung stehen.⁴¹ Die Grundlagen für Simulationen mit variablem Potential sind z.B. bei NIEDDERER (1987) dargestellt.

Bei der Arbeit mit einem Potentialtopfansatz ist die Wahl des Potentialverlaufs ein entscheidender erster Schritt. In einem Atom oder Molekül wird der dreidimensionale Potentialverlauf durch alle beteiligten Atomkerne und Elektronen bestimmt. Das Problem ist, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen erst das Ergebnis der Simulation ist, aber den Potentialverlauf innerhalb des Moleküls entscheidend mitbestimmt. Um das Prinzip der chemischen Bindung zu zeigen, sind keine numerisch exakten Ergebnisse nötig, so daß man auf die in der Quantenchemie übliche Variationsrechnung verzichten kann. Für die Schule bietet sich ein qualitatives Vorgehen an; in Anlehnung an Kuhn (FÖRSTERLING / KUHN 1983) werden dazu drastische Vereinfachungen bei der Modellierung vorgenommen:

- Der Potentialverlauf ist nur in einer Dimension variabel (eindimensionaler Potentialtopf) und zwar in Richtung der Kernverbindungsachse.
- Innerhalb eines Atoms ist das Potential konstant. Bei einem heteronuklearen Molekül wird der Bereich jedes Atomdurchmessers durch ein konstantes Potential charakterisiert. Zum Nachbaratom kann eine Potentialstufe auftreten, deren Höhe durch die Elektronegativitätsdifferenz der Atome bestimmt ist.
- Variabel sei ferner der Abstand der Atomkerne.
- Potentiale verschiedener Atome überlagern sich ungestört.

3.2.2.1. Eindimensionaler Potentialtopf und Moleküle

Mit dem eindimensionalen Potentialtopfansatz nimmt man folgende Einschränkungen bei der Beschreibung von elektronischen Zuständen mit Hilfe der Schrödingergleichung in Kauf (s. auch Kapitel 2.1.2.):

- Es kann nur eine eindimensionale Potentialfunktion $V(x)$ berücksichtigt werden, nur über die x-Komponente der Eigenfunktion und des Energieeigenwerts können Aussagen gemacht werden.
- Die Zeitvariable wird nicht berücksichtigt, so daß nur stationäre Zustände beschrieben werden können.

⁴¹⁾ Es muß möglich sein, variable Potentiale (z.B. Stufenpotentiale) vorzugeben und dann entsprechende Energieeigenwerte und ψ -Funktionen zu suchen.

- Die Beschreibung wird auf ein Einelektronenproblem reduziert, d.h. daß alle zu berücksichtigenden Elektronen das gleiche Potential erfahren.

Eine Frage ist, ob derartige Einschränkungen überhaupt eine sinnvolle Beschreibung von Molekülen zulassen. Auf den ersten Blick erscheint das Vorhaben nahezu unmöglich, da reale Moleküle den obigen Einschränkungen nicht entsprechen. Es sind Systeme mit einer nicht unbedingt hochsymmetrischen dreidimensionalen Struktur, so daß durch die Kenntnis der x-Komponente nicht auf die anderen Komponenten geschlossen werden kann. Es liegt auch nicht näherungsweise ein zentralsymmetrisches Problem vor, das durch die Separation in Winkel- und Radialanteil dreidimensional lösbar wäre.

Innerhalb des Moleküls ist die Verteilung der Elektronen in den unterschiedlichen stationären Zuständen nicht gleichförmig - die Schwerpunkte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für jeden Zustand sind in unterschiedlichen Bereichen des Moleküls lokalisiert, so daß jedes Elektron ein anderes Potential "sieht", weil die $n-1$ Restelektronen jeweils einen anderen Beitrag zur Potentialfunktion $V(x)$ liefern. Eine einheitliche Potentialfunktion $V(x)$ für alle Elektronen oder auch nur alle Valenzelektronen führt zu großen Fehlern in den Energieeigenwerten und den Eigenfunktionen. Die interessierenden Bindungsenergien oder spektroskopische interessante Energiedifferenzen sind so gering verglichen mit der Gesamtenergie, daß eine vergrößerte Modellierung Fehler der berechneten Energieeigenwerte mit sich bringt, die oft größer sind als die interessierenden Energiedifferenzen.

Konsequenzen:

Mit dem Modell kann nicht die vollständige, dreidimensionale elektronische Struktur des Moleküls berechnet werden. Auch die Absolutwerte der elektronischen Energien können nicht richtig vorhergesagt werden. Möglich sind **vergleichende** Aussagen über die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang einer gewählten Achse von Molekülen und über die Energieeigenwerte in Abhängigkeit vom Potentialverlauf und vom gewählten Zustand für einzelne ausgewählte Elektronen. Man kann z.B. die elektronischen Zustände in einem Molekül mit symmetrischen Potentialverlauf mit denen in einem Molekül mit asymmetrischen Potentialverlauf vergleichen. Ein Vergleich der elektronischen Zustände in den einzelnen Atomen und dem daraus gebildeten Molekül ist aufschlußreich, auch wenn die Absolutwerte der elektronischen Energie und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit jeweils mit großen Fehlern behaftet sind.

Orientierend an einer solchen chemisch geprägten Vorgehensweise wird im Folgenden das Molekül in ein Gerüst und die Elektronen in den interessierenden Zuständen getrennt. Die Elektronen in den interessierenden Zuständen werden vom restlichen Elektronen- und Kernsystem separiert. Das ist dann möglich, wenn die gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen diesen Elektronen und den restlichen Elektronen in möglichst guter Näherung vernachlässigt werden können. Es bedeutet, daß das Verhalten der interessierenden Elektronen

unter dem Einfluß eines Potentials, das vom Restmolekül bestimmt wird, untersucht wird. Die Separation beinhaltet, daß Einflüsse der Elektronen in den zu untersuchenden Zuständen auf das Gerüst vernachlässigt werden. Die ermittelte Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen soll nicht die Elektronenverteilung in den anderen Zuständen beeinflussen. Gängig ist eine Separation der s- und der p-Elektronen bei organischen Molekülen, wo das Verhalten der p-Elektronen im effektiven Potential des Gerüsts, das auch die s-Elektronen umfaßt, untersucht wird (SCHMIDTKE 1987, S. 198ff.).

Um die durch die Separation verursachten Fehler so gering wie möglich zu halten, müssen nicht nur die zu modellierenden Elektronensysteme (= Moleküle) sorgfältig ausgewählt werden, sondern auch die Interpretation der Ergebnisse muß überprüft werden. Bei der Modellierung mit dem eindimensionalen Potentialtopf wird für alle zu untersuchenden Eigenzustände des Moleküls der gleiche Potentialverlauf angenommen, von dem nur die x-Komponente berücksichtigt wird. Es wird kein Variationsverfahren durchgeführt, mit dem der Einfluß der berechneten elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Zustand auf den Potentialverlauf, den Elektronen in anderen Zuständen erfahren, berücksichtigt wird. In der Potentialfunktion ist somit nicht nur der Einfluß des Kerngerüsts und des Restelextronensystems zu berücksichtigen, sondern schon von vornherein der gemittelte Einfluß von Elektronen in den Zuständen, die untersucht werden. Das sei am Beispiel erläutert: Wenn das H₂-Molekül modelliert wird, kann es aufgeteilt werden in die beiden Ionen H⁺ und die beiden zu untersuchenden Elektronen a und b. In der Potentialfunktion für das Elektron a muß der Einfluß der beiden Ionen und des Elektrons b berücksichtigt werden, umgekehrt muß für das Elektron b auch der Einfluß des Elektrons a berücksichtigt werden. Beim Wasserstoffmolekül sind diese Einflüsse symmetrisch, so daß man für beide Elektronen die gleiche Potentialfunktion angeben kann, die jeweils den Einfluß des anderen Elektrons näherungsweise berücksichtigt. Es bleibt das alte Problem, wie es auch bei den komplexeren Rechenverfahren auftaucht: es muß der Einfluß einer Ladungsverteilung bei der Rechnung berücksichtigt werden, die selbst erst durch das Ergebnis der Rechnung ermittelt wird. Das Problem ist nicht generell lösbar, man kann versuchen, den Einfluß des zweiten Elektrons in einem doppelt besetzten Zustand durch eine vernünftige Abschätzung zu berücksichtigen.

Die Zahl der Elektronen in den zu untersuchenden Zuständen ist generell so gering wie möglich zu halten, da so die Forderung des Modellansatzes, daß alle zu untersuchenden Elektronen das gleiche Potential erfahren, eher erfüllbar ist. Gerade bei kleineren Molekülen unterscheidet sich die räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den einzelnen Zuständen stark. Das Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für verschiedene Zustände liegen oft in unterschiedlichen Bereichen des Moleküls, so daß jedes Elektron die Potentialfunktion in charakteristischer Weise beeinflusst. Es ist nicht zulässig, für ein Molekül wie das Methanmolekül CH₄ eine Potentialfunktion für alle acht Valenzelektronen anzugeben, da immer zwei Elektronen in einem bestimmten Raumbereich des Moleküls (eine Ecke eines

Tetraeders) ein Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit aufweisen. Unkritisch kann die Behandlung großer Elektronensysteme sein, bei denen die zu untersuchenden Elektronenzustände eine ziemlich gleichmäßig verteilte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das ganze System aufweisen. Ein Beispiel dafür sind die Metalle mit ihren stark delokalisierten Valenzelektronen.

Mit dem eindimensionalen Potentialtopf lassen sich insbesondere Vergleiche zwischen Molekülen anstellen, die sich in einer Dimension wesentlich unterscheiden. Es kommen hauptsächlich lineare Moleküle in Betracht, bei denen sich sämtliche Atomkerne entlang einer Linie - die allerdings keine Gerade sein muß - anordnen lassen. Zu vergleichende Moleküle können sich sowohl in der Länge des Systems als auch in dem Potentialverlauf entlang dieser Kernverbindungsline, der durch die Atomkerne und das Restelektronen-system bestimmt wird, unterscheiden.

Mit der Modellierung des Moleküls über ein eindimensionales Potential erhält man Informationen über die y -Funktion und damit auch über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang der x -Achse und über die x -Komponente des Energieeigenwerts. Informationen über die y - und z -Komponenten der elektronischen Zustände liessen sich analog mit eindimensionalen Potentialen $V(y)$ und $V(z)$ gewinnen. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Schrödingergleichung in drei Teilgleichungen für die x -, y - und z -Komponente separierbar ist. Die vollständige Eigenfunktion $y(x,y,z)$ für die einzelnen Eigen-zustände des elektronischen Systems (ohne Spinvariable) wird durch das Produkt der Eigenfunktionen $y(x)y(y)y(z)$ gebildet.

Bei einer geeigneten Wahl der x -Achse kann man die Ladungsverteilung entlang der Kernverbindungsachse von linearen Molekülen untersuchen. Die räumliche Ladungsverteilung wird nicht bestimmt, da für die y - und z -Richtung keine Modellierung durchgeführt wird. Soll der Grundzustand mit angeregten Zuständen verglichen werden, so werden nur Unterschiede erfaßt, die die sich aus der Änderung der Quantenzahl in x -Richtung ergeben. Beim Vergleich verschiedener Moleküle werden nur Potential-unterschiede in x -Richtung berücksichtigt. Bei linearen Molekülen findet man die größten Unterschiede im Potentialverlauf in x -Richtung, während die y - und z -Komponente nicht so starke Unterschiede zeigen, so daß sie uninteressanter sind.

Der Energieeigenwert $E_n(x,y,z)$ wird durch die Summe der Energieeigenwerte $E_n(x)+E_n(y)+E_n(z)$ gebildet. Bei einer eindimensionalen Modellierung wird nur die x -Komponente des Energieeigenwerts berücksichtigt. Vergleicht man in einem Molekül den elektronischen Grundzustand mit angeregten Zuständen, die sich nur in der Quantenzahl n_x unterscheiden, so treten keine Probleme auf, da sich die y - und z -Komponenten des Energieeigenwerts für den Grund- und die Anregungszustände nicht unterscheiden. Die Energiedifferenz zwischen Anregungs- und Grundzustand läßt sich ohne weiteres ermitteln. Bei einem Vergleich verschiedener molekularer Systeme miteinander sollte man solche

Systeme auswählen, bei denen der Anteil der y- und z-Komponenten zum Energieeigenwert verschiedener Zustände vergleichbar sein wird.

3.2.2.2. Modellierung zweiatomiger Moleküle durch ein Rechteckpotential

Es sollen homonukleare und heteronukleare Moleküle modelliert werden, bei denen nur s-Bindungen vorliegen. Das bedeutet, daß nur ein Zustand eine maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den beiden Kernen aufweist. Von diesem Zustand wird vor allem die x-Komponente vom Kernabstand und vom Potentialverlauf entlang der Kernverbindungsachse beeinflusst, so daß eine eindimensionale Modellierung sinnvoll ist. Die Modellierung wird nur für dieses eine Elektronenpaar vorgenommen, die anderen Elektronen werden dem Gerüst zugerechnet.

Die Auswahl dieses Elektronenpaares begründet sich aus der Zielsetzung der Modellierung, die den Vergleich zwischen Atomen und dem daraus gebildeten Molekül ermöglichen soll. Dieses eine Elektronenpaar verändert den Energieeigenwert und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am stärksten von allen beteiligten Elektronen bei der Bildung eines Moleküls aus Atomen. Da die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die beiden ausgewählten Elektronen eines Zustands gleich ist, kann mit guter Näherung für beide das gleiche Potential angenommen werden, das durch das Gerüst aus Kernen, dem Restelektronensystem und dem jeweils anderen Elektron des zu berechnenden Zustands verursacht wird. Für dieses eine Elektronenpaar wird also eine Einteilchennäherung gewählt.

Bei der Modellierung geht es im wesentlichen darum, die Unterschiede zwischen Grund- und Anregungszustand, zwischen Atomen und Molekülen sowie zwischen strukturell ähnlichen Molekülen zu erfassen. Der Verlauf des Potentials zur Charakterisierung der verschiedenen Mikrosysteme wird so einfach wie irgend möglich gewählt. Durch den unterschiedlichen Potentialverlauf sollen die Unterschiede zwischen Atom und daraus gebildetem Molekül sowie zwischen strukturell ähnlichen Molekülen erfaßbar sein, so daß die oben genannten Vergleiche möglich sind. Die Energieeigenwerte unterscheiden sich prozentual nur sehr wenig zwischen Atom und Molekül. Diese kleinen Unterschiede entscheiden aber darüber, ob ein Molekül gebildet werden kann oder nicht. Die Differenzen zwischen elektronischen Grund- und Anregungszustand sind spektroskopisch bedeutsam. Die Größe der Energiedifferenz ist für die Erklärung sowohl von mikroskopischen Moleküleigenschaften als auch von makroskopischen Stoffeigenschaften wichtiger als die entsprechenden Absolutwerte der Energie.

Für die Erklärung der chemischen Bindung und von physikalischen Eigenschaften ist die Verteilung der Elektronen innerhalb des Rumpfbereichs weitgehend uninteressant, da sie sich zwischen Atomen und den daraus gebildeten Molekülen kaum unterscheidet. Wesentlich ist nur der Unterschied in der Verteilung außerhalb des Rumpfbereichs. Zwischen Atom und

Molekül ist außerhalb des Rumpfbereichs die Struktur der Eigenfunktion unterschiedlich, sowohl der Grund- als auch der Anregungszustand des Moleküls ändern sich gegenüber dem Grund- und Anregungszustand des Atoms.

Die Elektronen erfahren bei homonuklearen Molekülen ein symmetrisches, bei heteronuklearen Molekülen ein asymmetrisches Potential, dessen Verlauf nur bei bekannter Elektronenverteilung bestimmbar ist. Betrachtet man im Vergleich Moleküle mit heteronuklearen Bindungspartnern wie das HCl-Molekül, so erfahren die Bindungselektronen durch die beiden Ionen H^+ und Cl^+ unterschiedliche Coulombanziehungen, da die Ladungsverteilung innerhalb der beiden Ionen unterschiedlich ist. Die anderen, freien Valenzelektronenpaare des Chlors haben ihre höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Bereich, wo sie wenig zur Abschirmung der hohen Kernladung des Chlors innerhalb der Kernverbindungsachse beitragen können. Der Potentialverlauf des Moleküls ist daher nicht symmetrisch, Chlor weist ein tieferes Potential als Wasserstoff auf. Der Verlauf kann nicht analytisch bestimmt werden, sondern nur über ein iteratives Verfahren analog zu der Hartree-Fock-Methode für Moleküle, das die Zustände aller Elektronen berücksichtigt. Für die Modellierung mit dem Potentialtopf kommt diese Grundlage der Potentialberechnung nicht in Frage, da sie zu aufwendig wäre und dem relativ einfachen Modell auch nicht angemessen ist.

Ein Rechteckpotential mit endlich hohen Wänden, wie es im folgenden benutzt wird, hat den Vorteil, dass es relativ einfach handhabbar und auch leicht zu durchschauen ist. Der stark vereinfachende Charakter durch die eindimensionale Modellierung mit dem Einelektronenansatz "Potentialtopf" wird durch den einfachen und nicht realistischen Potentialverlauf eines Rechteckpotentials noch betont. Dem einfachen Modell Potentialtopf ist der einfache Potentialverlauf eines Rechteckpotentials angemessen. Bei den starken Vereinfachungen, die man mit diesem Modellansatz macht, wäre der Aufwand, den man treiben müsste, um ein einigermaßen realistisches Potential für die Bewegung des Elektrons entlang der x-Achse eines Moleküls zu konstruieren, kaum zu rechtfertigen.

Nur für das H_2^+ -Molekülion ist der durch die Kerne verursachte Potentialverlauf entlang der Kernverbindungsachse analytisch genau zu berechnen, da es sich lediglich um ein Zweikörperproblem handelt. Bei allen anderen Molekülen wird das Coulombpotential der Kerne mehr oder weniger stark durch die Elektronenladungen gestört. Das Hantieren mit effektiven Kernladungszahlen, wie es bei der quantenmechanischen Beschreibung von Atomen üblich ist, wäre für den Potentialverlauf innerhalb eines Moleküls wiederum eine Näherung, da der Potentialverlauf im Molekül sich nicht einfach als Summe zweier atomarer Einzelpotentiale angeben lässt. Die Elektronenverteilung im Molekül ist eben nicht einfach die Überlagerung der Einzelverteilungen der Atome, sondern es findet eine -wenn auch schwache - Umverteilung statt.

Für ein grundlegendes Verständnis des Wesens der chemischen Bindung und für die Abhängigkeit der Dipolstärke von der Elektronenverteilung reicht ein Rechteckpotential aus,

weil es den Unterschied zwischen Atom und Molekül sowie zwischen symmetrischen (homonuklearen) und asymmetrischen (heteronuklearen) Molekülen erfassen kann. In dem Bereich, der dem Durchmesser eines Atoms entspricht, wird ein konstantes, niedrigeres Potential angenommen als außerhalb dieses Bereichs, so daß jedes Atom durch ein einfaches Rechteckpotential mit endlicher Wandhöhe modelliert wird. Außerhalb der Atome wird ein ebenfalls konstantes Potential angenommen. Verschiedene Atome werden durch Rechteckpotentiale unterschiedlicher Wandhöhe modelliert.

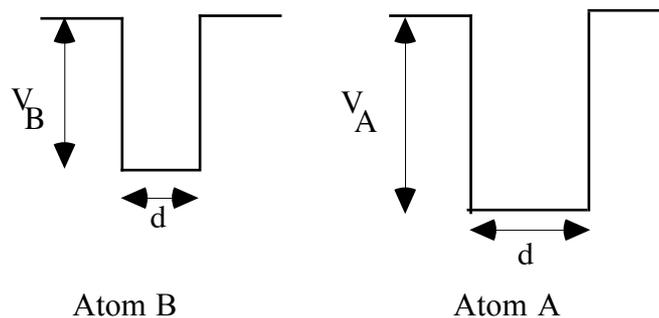


Abb. 2: Rechteckpotentiale für zwei unterschiedliche Atome A und B

Das Molekülpotential wird nach dem Baukastenprinzip aus den Einzelpotentialen der Atome zusammengesetzt. Dabei werden Wechselwirkungen der Atome vernachlässigt. Für den Bereich des Atomdurchmessers des Atoms A innerhalb des Moleküls AB wird also das gleiche Potential angenommen wie für das freie Atom A. Dieses Baukastenprinzip orientiert sich an der chemischen Sichtweise eines Moleküls, die die Individualität der Atome innerhalb eines Moleküls betont.

Für den Bereich des Atomrumpfes wird das gleiche Potential angenommen wie für den Bereich außerhalb desselben. Die Begründung hierfür ist recht pragmatisch: Der Potentialverlauf in der Nähe des Kerns von Atom A (also im Bereich seines Atomrumpfes) wird durch die Anwesenheit eines weiteren Atoms B wenig gestört (Coulombgesetz). Das gleiche gilt logischerweise für das Atom B. In dem Bereich außerhalb der Atomrumpfe wird das Potential von beiden Atomen beeinflusst. Demzufolge unterscheidet sich das Potential bei einem Molekül AB für den Bereich der Atomrumpfe der Atome A und B kaum von dem der freien Atome. Wesentliches Kennzeichen des Potentialtopfansatzes ist aber, daß die Eigenfunktion neben der Energie durch das lokale Potential $V(\mathbf{r})$ bestimmt wird. Für den gleichen Potentialverlauf $V(\mathbf{r})$ wird man also für diesen Raumbereich die gleiche Eigenfunktion $y(\mathbf{r})$ (natürlich mit einem anderen Energieeigenwert) erhalten. Da die Zielsetzung hier aber die Unterschiede zwischen Atomen und Molekülen betont, ist der gleichbleibende Verlauf der Eigenfunktion im Bereich der Atomrumpfe bei der Bildung eines Moleküls aus zwei Atomen

relativ uninteressant. Aus diesem Grunde wird für den Bereich der Atomrümpfe das gleiche, konstante Potential angenommen wie außerhalb der Atomrümpfe.⁴²

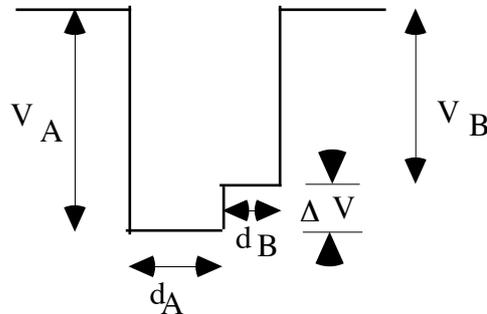


Abb. 3: Rechteckpotential für ein Molekül aus zwei unterschiedlichen Atomen A und B

Das heteromolekulare Molekül AB ist im Gleichgewichtsabstand der Atomkerne gekennzeichnet durch einen asymmetrischen Potentialtopf mit einer Potentialschwelle am Übergang vom Einflußbereich des Atoms A zum Atom B. Ein homonukleares Molekül wäre einfach durch einen doppelt so breiten Potentialtopf wie die Einzelatome gekennzeichnet.⁴³

3.2.3. Abschätzung der Parameter

Bei der Modellierung homo- und heteronuklearer Moleküle gehen folgende Parameter ein:

- Die **Breite des Potentialtopfes d** ergibt sich aus der Summe der Einzel-durchmesser der beteiligten Atome, wobei der kovalente Atomradius zugrundegelegt wird. Jedes Atom wird in einer ersten Näherung durch ein Kastenpotential endlicher Tiefe modelliert. Dabei bestimmen die Atomradien das Verhältnis der Breite der Einzelpotentiale. Der kovalente Atomradius bezieht sich auf homonukleare Moleküle, somit ist der Atomdurchmesser gleich dem Gleichgewichtsabstand der Atomkerne in dem homonuklearen Molekül. Der so definierte Atom-durchmesser ist auf der Basis von Molekülen und nicht von freien Atomen definiert und bietet sich deshalb zur Modellierung von Molekülen an.

⁴² In einem späteren Kapitel wird dies anders sein. Bei der Modellierung von metallischen Festkörpern soll die Ähnlichkeit zwischen Einzelatomen und Atomen im Festkörper betont werden, so daß dort für den Bereich der Atomrümpfe ein tieferes Potential als außerhalb angenommen wird. Bei der Modellierung der Moleküle wäre dies auch ohne weiteres möglich, würde aber natürlich zu einem größeren Aufwand führen, der hier nicht unbedingt getrieben werden muß.

⁴³ Die Modellierung durch einen solchen Potentialverlauf findet man auch bei FÖRSTERLING / KUHN 1983 S. 95ff. für die Modellierung von linearen Cyaninfarbstoffmolekülen mit Heteroatomen. Dort wird für den Bereich eines Stickstoffatoms ein anderes, konstantes Potential angenommen wie für Kohlenstoffatome.

- Die absolute **Wandhöhe V** für die verschiedenen Atome. Wenn ein Elektron den Potentialtopf verläßt, muß es eine Energie aufweisen, die der Wandhöhe V entspricht. Eine Ionisierung tritt dann auf, wenn das Elektron die Energie von der Größe der Differenz zwischen Wandhöhe V und obersten besetzten Energieniveau aufnimmt. Aus der Größe der Ionisierungsenergie läßt sich die Wandhöhe grob abschätzen. Da die Wandhöhe V die relative Lage der Energieniveaus nur unwesentlich beeinflußt - der Abstand der Energieniveaus wird von der Wandhöhe V nur wenig beeinflußt - ebenso wie die Lage der Knoten der Eigenfunktionen, ist die Wandhöhe V ein eher unkritischer Parameter. Eine grobe Abschätzung reicht aus. Für die Modellierung wird die maximale Wandhöhe einheitlich auf 10 eV festgelegt. Dieser willkürlich gewählte Wert liegt etwas unter der Größenordnung der Ionisierungsenergien für Halogene und Wasserstoff (von ca. 10,5 bis 17,5 eV). Durch die etwas geringere Wandhöhe bei rechteckigem Potentialverlauf wird so erreicht, daß die Eigenfunktion im klassisch verbotenen Bereich nicht zu schnell gegen Null konvergiert.
- Die **Höhe der Potentialschwelle DV**, die den Einflußbereich verschiedener Atomrümpfe innerhalb eines Moleküls trennt. Bei einem Vergleich verschiedener Moleküle müssen die Unterschiede in der Anziehungskraft der Restatome auf das zu untersuchende Valenzelektron in einer vernünftigen Abstufung berücksichtigt werden. Die Höhe der Potentialstufe beim Übergang vom Einflußbereich z.B. des Chlors zu der des Wasserstoffs wird in Anlehnung an die chemische Denkweise durch die Elektronegativitätsdifferenz der beiden Elemente Chlor und Wasserstoff festgelegt. Die Elektronegativität kennzeichnet die Anziehungskraft auf Bindungselektronen, die einzelne, an einer Bindung beteiligte Atome (bzw. Ionen) ausüben (zur Definition s. BARROW 1984, S. 180). Unter Verzicht auf eine Umrechnung der von 1 bis 4 reichenden EN-Skala in eine Differenz der Potentiale wird hier die EN-Differenz direkt als Potentialdifferenz in eV eingesetzt.

Atom	kovalenter Atomradius in pm	Elektronegativität
Wasserstoff	30	2,2
Fluor	64	4,1
Chlor	99	2,8
Brom	114	2,7
Jod	133	2,5

Tabelle 4: Basisdaten für die Modellierung von zweiatomigen Molekülen (nach FLUCK und HEUMANN (1985))

3.2.4. Darstellung der Modellierung homonuklearer zweiatomige Moleküle

Homonukleare zweiatomige Moleküle sind die einfachsten Moleküle. Am einfachsten System, dem H_2^+ -Molekülion, soll zunächst das Phänomen der chemischen Bindung erklärt werden. Die Abhängigkeit der Bindungsenergie vom Atomdurchmesser wird anhand der Modellierung von Wasserstoff H_2 sowie verschiedener Halogene untersucht. Die Erklärung weiterer Phänomene wird später durch den Vergleich von homonuklearen und heteronuklearen Molekülen ermöglicht.

3.2.4.1. Das H_2^+ -Molekülion als einfachstes molekulares System

Die grundsätzlichen Aspekte können an diesem einfachen Beispiel gezeigt werden, das geschlossen lösbar ist, da sich der nur von den beiden Punktladungen bestimmte Potentialverlauf bei bekanntem Kernabstand analytisch berechnen läßt. Dieses Molekülion wurde von NIEDDERER mit verschiedenen Potentialtöpfen modelliert, im folgenden werden die Modellierung und die Ergebnisse referiert (NIEDDERER 1987).

In dem Bereich, der dem Atomdurchmesser des Wasserstoffatoms entspricht, wird ein niedrigeres Potential angenommen als außerhalb dieses Bereichs, so daß jedes Atom innerhalb des Moleküls durch ein einfaches Rechteckpotential mit endlicher Wandhöhe modelliert wird. Die Wandhöhe wird mit Kenntnis der Ionisierungsenergie grob auf 15 eV abgeschätzt, die Breite des Potentialtopfs eines Einzelatoms entspricht 0,4 nm. Man kann nun verschiedene Abstände der Kerne annehmen, um die Abhängigkeit der Eigenzustände von der Bindungslänge zu untersuchen. Dabei wird in dieser ersten Näherung lediglich die Breite der Potentialbarriere, die die beiden Atome trennt, nicht aber ihre Höhe variiert.

Abb. 4: Die Veränderung des Potentialtopfs, der Eigenfunktion und des Energieeigenwerts für den bindenden Grundzustand des H_2^+ -Moleküliions bei verschiedenen Kernabständen. Breite der Potentialtöpfe: 0,4 nm, Tiefe: 15 eV (nach: NIEDDERER 1987).

Bei großem Abstand der Kerne ist die gemeinsame ψ -Funktion des Elektrons gleich der (halben) Summe in zwei H-Atomen. Bei einer Verringerung des Kernabstands nimmt die ψ -Funktion zwischen den beiden Atomen größere Werte an, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Quadrat der Eigenfunktion für das Elektron im Raum zwischen den Kernen wird also

größer. Das bedeutet eine negative Raumladung zwischen den positiven Kernen, also eine anziehende elektrostatische "Bindungskraft". Dieser Anziehungskraft wirkt die elektrostatische Abstoßungskraft zwischen den positiven Kernen entgegen. Mit der Computersimulation erhält man für jedes System die Energieeigenwerte W_n . Der Energieeigenwert für den Grundzustand mit $n=1$ stellt die elektronische Energie W_1 dar. Bei großem Abstand der Kerne unterscheidet sich der Energieeigenwert des Grundzustands nicht von dem des Einzelatoms. Wird der Abstand jedoch kleiner, so sinkt der Eigenwert der Gesamtenergie. Das bedeutet eine Bindungsenergie. Berechnet man zusätzlich analytisch die Coulombabstoßung der Kerne, so erhält man durch die Addition der elektronischen Energie W_1 und der Coulombabstoßung W_k die Gesamtenergie W_g des Moleküliions. Für einen bestimmten Abstand der Kerne, der der Bindungslänge des stabilen Systems H_2^+ entspricht, tritt ein Energieminimum auf. In der Modellierung mit dem Rechteckpotential fällt die Bindungsenergie größer aus als der experimentelle Wert, das gleiche gilt für den Gleichgewichtsbindungsabstand. Der qualitative Kurvenverlauf für die Gesamtenergie des Elektrons als Funktion des Kernabstandes wird aber richtig wiedergegeben, so daß das Phänomen der chemischen Bindung erklärt werden kann.

Abb. 5: Abhängigkeit der elektronischen Energie W_1 (ermittelt mit einem eindimensionalen Kastenpotential), der Coulombabstoßung W_k der Kerne und der Gesamtenergie W_g vom Kernabstand R des Systems H_2^+ a) berechnet mit dem Rechteckpotential (NIEDDERER 1987) b) Experimentelle Werte für die Gesamtenergie des Moleküls in den ersten beiden Zuständen (SCHMIDTKE 1987, 130) (Anmerkung zur Skala: 1 atomare Einheit = 27,2 eV; $a_0 = 0,053$ nm)

Vergleicht man den Eigenzustand des H_2^+ -Moleküliions mit den Eigenzuständen des Wasserstoffatoms, so kann die chemische Bindung auf den berechenbaren Energie-gewinn durch

die stärkere Delokalisierung des Valenzelektrons und die Zunahme der Elektronendichte im Bereich zwischen den beiden Atomkernen zurückgeführt werden. NIEDDERER ergänzt die Modellierung des H_2^+ -Molekülions noch um ein Modellpotential, das er analytisch aus der Überlagerung der Coulombpotentiale beider Kerne H^+ gewinnt. Diese Modellierung führt zu einer besser angenäherten Verteilung der Elektronendichte und zu einem kürzeren Gleichgewichtsbindungsabstand der Kerne.

3.2.4.2. Weitere zweiatomige Moleküle

Die Beschreibung anderer Moleküle wird schwieriger, da der Potentialverlauf nicht nur durch die als Punktladungen angenommenen Kerne, sondern auch von den ausgedehnten Ladungsverteilungen der Elektronen bestimmt wird. Eine sinnvolle Beschränkung bei kleinen Molekülen ist die auf ein interessierendes Paar von Elektronen, für das Potentialgleichheit gegeben ist. Einfachste Systeme sind homonukleare, zweiatomige Moleküle mit einer s-Bindung (also mit zwei Bindungselektronen), bei denen die Elektronendichte in der Kernverbindungsachse maximal ist (Beispiele: H_2 , Cl_2 , F_2). Durch die Simulation wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der s-Elektronen entlang der Kernverbindungsachse untersucht und in Verbindung zur Energie gesetzt. Gezeichnet wird immer die y-Funktion, durch deren Quadrat man die Aufenthaltswahrscheinlichkeit erhält.

Die Modelle

Beide Atome werden durch gleiche Potentialsenken modelliert, die Simulation mit dem Kastenpotential ist eine erste Näherung, bei der nur die Breite der Potentialbarriere zwischen den Atomen variabel sei. Die Breite der Potentialsenken wird durch den Atomdurchmesser und die Tiefe durch die potentielle Energie des Bindungselektrons bestimmt.

Die Simulation wird am Beispiel des Chlors exemplarisch vorgeführt, um das Prinzip zu zeigen. Im Ergebnis werden die Eigenfunktionen der ersten beiden Eigenzustände und die entsprechenden Energieeigenwerte angegeben. Die Energien weisen allesamt positive Vorzeichen auf, da der Nullpunkt durch den tiefsten Punkt des Potentialtopfs gebildet wird. Für die anderen Halogene werden stellvertretend für die Ergebnisse nur die Energieeigenwerte angegeben. Dargestellt sind jeweils die ersten beiden Zustände ⁴⁴.

Für die Modellierung wird der kovalente Atomdurchmesser des Chloratoms im Chlormolekül von $a = 0,2\text{nm}$ zugrundegelegt. Die Wandhöhe des Potentialtopfs wird auf $V_0 = 10\text{eV}$ festgelegt. Dabei liegt der Nullpunkt des Potentials auf dem tiefsten Punkt des Potentialtopfs, so daß alle Potentiale positive Vorzeichen aufweisen. Der Abstand der beiden Atomkerne wird schrittweise von unendlich über 1 nm und 0,4 nm auf den Gleichgewichtsabstand von 0,2

⁴⁴⁾ Die Simulation wurde mit dem cT-Programm "Quantum Well" von B. SHERWOOD (1987) auf einem Mac durchgeführt.

nm gebracht. Für den Gleichgewichtsbindungsabstand erhält man einen Potentialtopf der Breite $2a = 0,4$ nm und der Tiefe $V_0 = 10$ eV ohne Potentialbarriere.

Ergebnisse der Modellierung

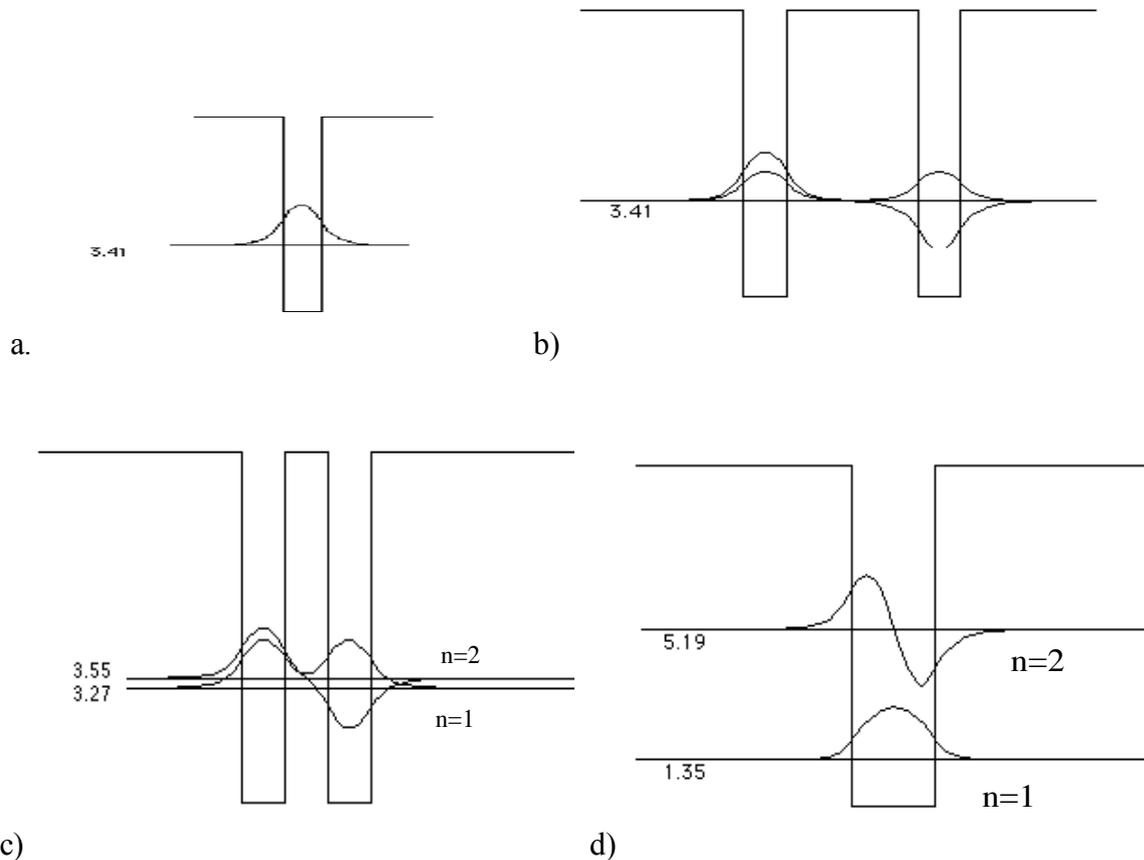


Abb. 6: Ergebnisse der Simulation mit zwei identischen Einzelpotentialen für die beiden Atome eines Chlormoleküls. Energieeigenwerte $E(n)$ in eV und Eigenfunktionen $y(n)$ für
a) ein Einzelatom
b) zwei Atome im Abstand von 1 nm
c) zwei Atome im Abstand von 0,4 nm
d) zwei Atome im Abstand von 0,2 nm (Gleichgewichtsabstand der Kerne im Molekül)

Man erkennt, daß bei den weit voneinander entfernten Atomen (Abb. 6.a) nahezu identische (entartete) Zustände für beide Atome resultieren. Die Energieeigenwerte sind identisch und unterscheiden sich nicht vom Einzelatom, die Eigenfunktionen sind im Bereich beider Atome praktisch bis auf den Vorzeichenunterschied gleich, so daß für beide Atome die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Zustände $n=1$ und $n=2$ resultiert. In der klassisch verbotenen Zone ist nur an den Rändern zur Potentialsenke eine geringfügige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zu erwarten.

Bei der Annäherung der Atome (s. Abb. 6.c) wird die Entartung aufgehoben und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der klassisch verbotenen Zone steigt. Verschwindet die Potentialbarriere, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Bindungsmittle maximal beim bindenden Zustand ($n=1$) und minimal beim antibindenden Zustand ($n=2$). Die Elektronenverteilung ist für beide Zustände symmetrisch, so daß sich keine permanenten, molekularen Dipole ausbilden können.

Der Energieeigenwert des molekularen Grundzustands liegt unter dem des Atoms, der des ersten angeregten Zustands über dem Eigenwert des Atoms. Der bindende Zustand ist energetisch abgesenkt gegenüber dem Zustand im Atom, er wird im Grundzustand mit zwei Elektronen besetzt. Der antibindende Zustand bleibt im Grundzustand unbesetzt, weil der Energieeigenwert gegenüber dem Atom angehoben ist.

Um die Gesamtenergie des Systems zu erhalten, müßte man noch die Coulombterme zu den berechneten elektronischen Energien addieren. Die wachsende Coulombabstoßung bei geringeren Kernabständen führt dazu, daß sich bei einem bestimmten Kernabstand ein Energieminimum ausbildet (hierzu s. NIEDDERER 1987). Bei kleineren Kernabständen kann auch ein auftretender Elektronenenergiegewinn die stark ansteigende Coulomb-abstoßung nicht mehr ausgleichen. Bei der Darstellung der Ergebnisse wird - im Gegen-satz zu dem H_2^+ -Molekülion - bewußt auf die Berücksichtigung der Coulombenergie verzichtet. Im Gegensatz zu anderen Molekülen enthält das H_2^+ -Molekülion nur ein einziges - nämlich das zu untersuchende - Elektron, so daß dort nur die Coulomb-abstoßung zwischen den beiden Punktladungen der Atomkerne berücksichtigt werden muß. Bei allen anderen Molekülen treten nicht nur mehr Ladungen auf, die Elektronenladung verteilt sich auch nicht homogen über einen größeren Raumbereich. Die Berechnung der Coulombenergie wäre deshalb nur entweder relativ aufwendig zu bewerkstelligen oder nur sehr grob angenähert möglich. Aus diesem Grunde wird auf ihre Berechnung verzichtet, die numerischen Ergebnisse beschränken sich auf die elektronischen Energien.

Bei den anderen Halogenen findet man geringe - aber charakteristische - Unterschiede zu den Eigenfunktionen des Chlormoleküls. Die Höhe des Maximums nimmt bei steigendem Atomdurchmesser ab, da sich die Elektronen über einen größeren Raum verteilen können, sinkt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den einzelnen Ort. Die Energieeigenwerte sinken ebenfalls. In der folgenden Tabelle sind für die Halogene Chlor, Brom und Jod neben den Atomdurchmesser a als Grundlage der Modellierung die Energieeigenwerte für den Grundzustand des Atoms (W_A) und für den Grund- und Anregungszustand des Moleküls (W_{M1} und W_{M2}) zusammengefaßt. Die Höhe des Potentialtopfs wird einheitlich auf 10 eV festgesetzt.

Molekül	a in nm	W_A in eV	W_{M1} in eV	W_{M2} in eV
Cl bzw. Cl ₂	0,40	3,41	1,35	5,19
Br bzw. Br ₂	0,46	2,89	1,10	4,26
I bzw. I ₂	0,54	2,36	0,85	3,35

Tabelle 5: Daten zur Modellierung und Energieeigenwerte für verschiedene Halogene

Auswertung der Ergebnisse

Die Energien des Grundzustands $n=1$ des Moleküls (W_{M1}) liegen immer unterhalb der Energien des Grundzustands $n=1$ des Atoms (W_A). Dieses Ergebnis der Simulation kann formal erklärt werden: Bedingt durch die doppelte Größe des Potentialtopfs ist eine geringere Krümmung der Eigenfunktion (und damit auch eine niedrigere Energie) nötig, um den Knotenabstand für den Zustand $n=1$ zu erreichen. Anschaulich kann es über die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Mitte zwischen den beiden Atomkernen erklärt werden, die durch das Maximum der Eigenfunktion an dieser Stelle verursacht wird und die zu einem Stabilitätsgewinn durch hohe Ladungsdichte zwischen den Atomkernen führt.

Die Energien des Anregungszustände $n=2$ der Moleküle (W_{M2}) liegen immer über den Energien des Grundzustands $n=1$ des Atoms (W_A). Der Knotenabstand im Molekül ist geringer als im Atom, so daß eine höhere Krümmung der Eigenfunktion (und damit eine höhere Energie) nötig ist. Anschaulich kann es über die erniedrigte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Mitte zwischen den beiden Atom-kernen erklärt werden, die durch den Knoten der Eigenfunktion an dieser Stelle verursacht wird und die zu einem Stabilitätsverlust durch niedrigere Ladungsdichte zwischen den Atomkernen führt.

Aus den Energien lassen sich die elektronischen Bindungsenergien BE berechnen, die den Energiegewinn der beiden Bindungselektronen eines Moleküls gegenüber dem Atom bezeichnen.

$$BE = 2(W_A - W_{M1})$$

In der folgenden Aufstellung sind die so berechneten Bindungsenergien den Literaturwerten gegenübergestellt. Bei den Literaturwerten handelt es sich nicht um die elektronischen Bindungsenergie, sondern um experimentell bestimmte Werte.

Tabelle 6: Bindungsenergien BE(modell) als Ergebnis der Modellierung und Literaturwerte BE(lit) (nach Tabelle 2) für verschiedene Halogene

Die durch die Modellierung ermittelten elektronischen Bindungsenergien BE(modell) bei diesen drei Halogenen sinken vom Chlor über Brom zu Jod. Sie sinken in der gleichen Reihenfolge wie die experimentellen Bindungsenergien BE(lit). Auch ohne Berücksichtigung der Coulombenergie kann die unterschiedliche Bindungsenergie erklärt werden. Das Phänomen der chemischen Bindung kann - wie schon beim Wasserstoff-molekulation - auf die Delokalisierung der Elektronen bei der Bildung des Moleküls (im Modell dargestellt durch größere Knotenabstände der Eigenfunktion) zurückgeführt werden. Diese Delokalisierung ist nur dann optimal, wenn ein bestimmter Kernabstand vorliegt (im Modell ausgedrückt durch die Potentialbarriere, die die Potentialtöpfe der beiden Einzelatome trennt).

Die Abweichungen der berechneten elektronischen Bindungsenergien von den experimentell ermittelten können aber erklärt werden durch die fehlende Berücksichtigung der Coulombenergie. Bei Chlor werden die Atomkerne aufgrund des geringeren Abstands sicherlich eine größere Coulombabstoßung erfahren als bei Brom und Jod, so daß es bei einer Berücksichtigung der Coulombenergie zu einer entsprechenden Korrektur der elektronischen Bindungsenergien käme.

3.2.5 Darstellung der Modellierung heteronuklearer Moleküle

Einfachste heteronukleare Moleküle sind die Halogenwasserstoffe. Sie sind lediglich zweiatomig und besitzen ein einziges bindendes Elektronenpaar, das seine maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Kernerbindungsachse aufweist. Die Moleküle, die aus dem kleinsten Atom Wasserstoff und unterschiedlich großen Halogenatomen gebildet werden, weisen zudem eine ausgeprägte Asymmetrie auf, so daß die Unterschiede zu homonuklearen Molekülen entsprechend deutlich ausfallen müßten. Die Modellierung dieser Moleküle wird analog zu der der entsprechenden homonuklearen Moleküle vorgenommen. Beispielhaft wird die Modellierung des HCl-Moleküls gezeigt, für die anderen Halogenwasserstoffe wird nur das Ergebnis dargestellt.

Atom / Molekül	BE(modell) in eV	BE(lit) in eV
Cl bzw. Cl ₂	4,12	2,51
Br bzw. Br ₂	3,58	2,00
I bzw. I ₂	3,02	1,56

Die Modelle

Jedes Atom wird durch eine Potentialsenke modelliert, deren Breite dem kovalenten Atomdurchmesser a entspricht. Die tiefste Stelle des Modellpotentials liegt auf 0 eV, dieser

Wert wird dem Potential zugeordnet, der den Wirkungsbereich des Chloratoms innerhalb des HCl-Moleküls charakterisiert. Im Wirkungsbereich des H-Atoms innerhalb des HCl-Moleküls erhöht sich das Potential, so daß eine Potentialschwelle der Höhe DV auftritt, deren Höhe durch die Elektronegativitätsdifferenz für HCl zu 0,6 eV abgeschätzt wird. Die beiden Ränder des Potentialtopfs als eher unkritischer Parameter werden einheitlich auf 10 eV festgesetzt.

Ergebnisse der Modellierung

Als Ergebnisse der Simulation sind lediglich für die ersten beiden Eigenzustände die y-Funktionen und Energieeigenwerte für getrennte Atome und das Molekül dargestellt.

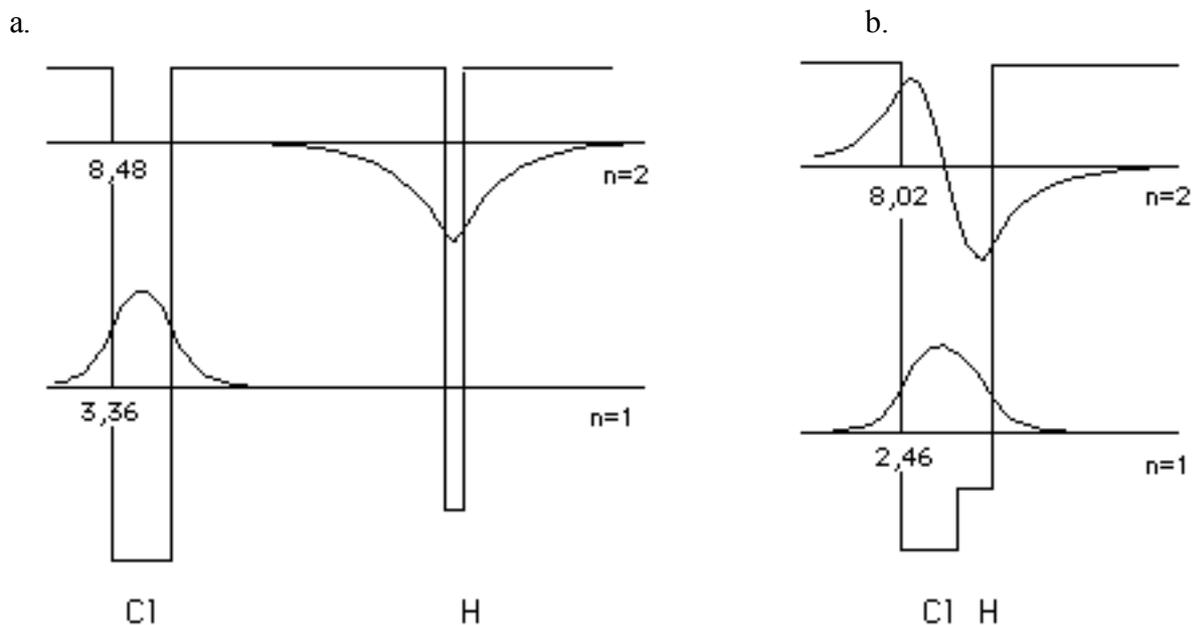


Abb. 7: Ergebnisse der Simulation für ein heteronukleares Molekül am Beispiel des HCl-Moleküls: Potentialverlauf, $W(n)$ und $y(n)$ für a) getrennte Atome, b) Molekül (Gleichgewichtsabstand der Kerne im Molekül)

Das System a), das die getrennten Atome darstellen soll, weist zwei Eigenzustände auf, die praktisch den einzelnen Atomen zugeordnet werden können. Der Zustand n=1 weist hohe Funktionswerte der Eigenfunktion praktisch nur im Einflußbereich des Chlors auf, im Bereich des Wasserstoffatoms sind die Funktionswerte praktisch Null, er wird dem Atom Chlor zugeordnet. Der Eigenzustand n=2 weist hohe Funktionswerte der Eigenfunktion praktisch nur im Bereich des Wasserstoffatoms auf, während die Funktionswerte im Bereich des Chloratoms praktisch gegen Null gehen, er wird dem Atom Wasserstoff zugeordnet. Der Zustand n=1 mit einer hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich des Chloratoms ist energetisch günstiger als der Zustand n=2 mit einer hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich des Wasserstoffatoms.

Im System b), das das Molekül mit dem Gleichgewichtskernabstand darstellen soll, ist der niedrigste Eigenzustand n=1 energetisch gegenüber dem Zustand n=1 der getrennten Atome

abgesenkt, das Maximum der Eigenfunktion liegt nicht symmetrisch in der Mitte des Moleküls, sondern ist zum Chlor hin verschoben. Auch der molekulare Zustand $n=2$ ist energetisch gegenüber dem Zustand $n=2$ der getrennten Atome abgesenkt. Wird der niedrigste Zustand mit den beiden zur Verfügung stehenden Elektronen besetzt (jeweils eines vom Wasserstoffatom und eines vom Chloratom), so liegt das Molekül im Grundzustand vor, der gegenüber den getrennten Atomen energetisch bevorzugt und der durch eine erhöhte Elektronendichte zwischen den Atomkernen ausgezeichnet ist.

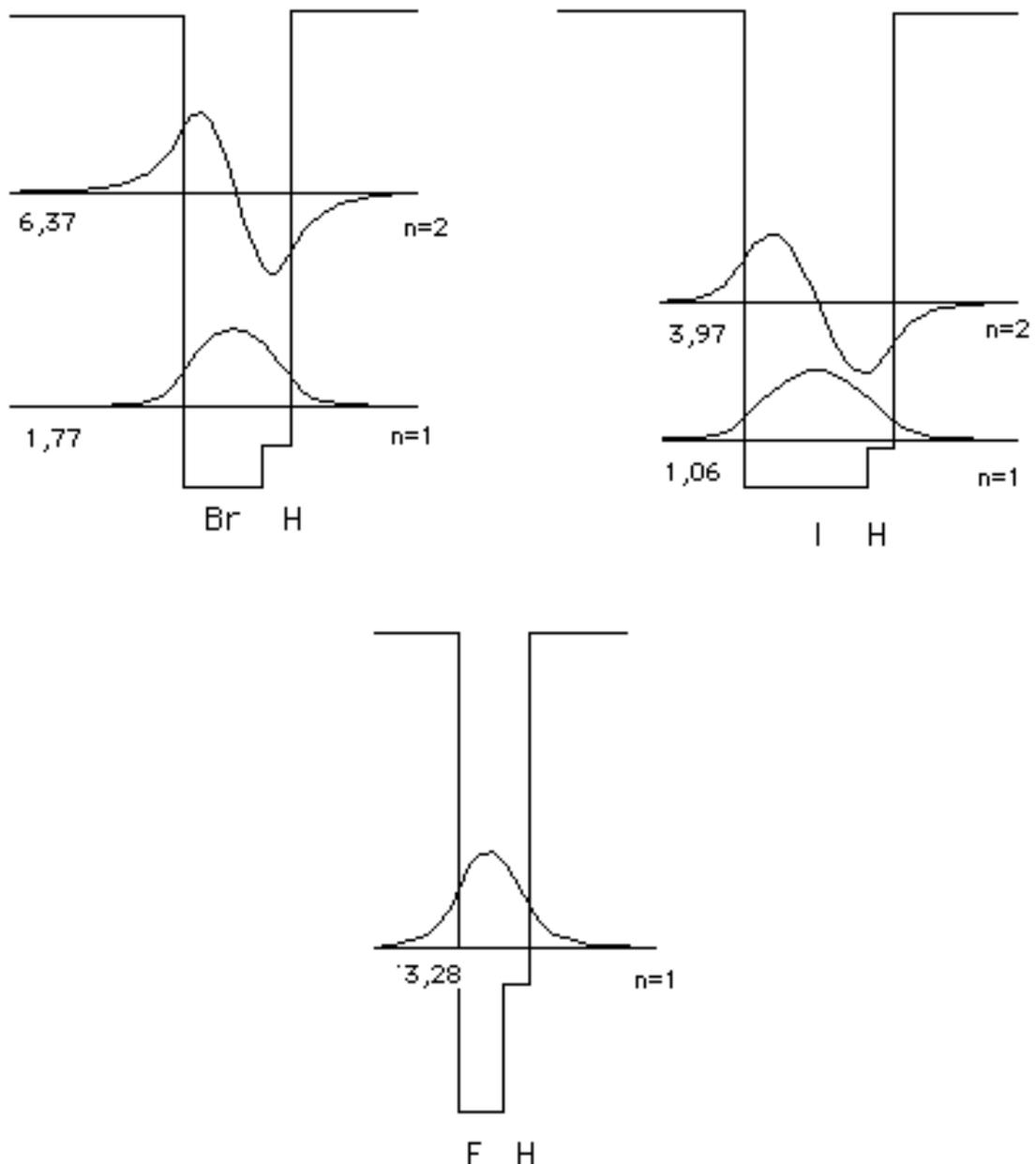


Abb. 8: Ergebnisse der Simulation für die Moleküle HBr, HI und HF im Vergleich: Potentialverlauf, $W(n)$ und $y(n)$ für die Moleküle (Gleichgewichtsabstand der Kerne im Molekül)

Bei den anderen Halogenwasserstoffen findet man wiederum geringe Unterschiede zum Chlorwasserstoff. Das kleine Fluorwasserstoffmolekül HF wird aufgrund der hohen Elektronegativitätsunterschiede zwischen H und F mit dem am stärksten asymmetrischen Potentialtopf modelliert. Da im Bereich des tiefen Potentials (Fluorseite) die Eigenfunktion eine stärkere Krümmung aufweist als im Bereich des höheren Potentials (Wasserstoffseite), ist das Maximum der Eigenfunktion nicht mehr symmetrisch in der Mitte des Potentialtopfs, sondern zum Fluor hin verschoben. Bei Bromwasserstoff und Jodwasserstoff ist die Asymmetrie des Potentials nur noch schwach, demzufolge ist die Eigenfunktion weniger asymmetrisch.

In der folgenden Tabelle sind neben dem Atomdurchmesser a der beteiligten Atome und der Elektronegativitätsdifferenz DEN als Grundlagen der Modellierung noch einmal die elektronischen Energieeigenwerte der Grundzustände des Moleküls (W_{M1}) zusammengefasst.

Molekül	$a(H)$ in nm	$a(\text{Halogen})$ in nm	$DV = DEN$ in eV	W_{M1} in eV
HCl	0,06	0,20	0,6	2,5
HBr	0,06	0,23	0,5	1,8
HI	0,06	0,27	0,3	1,1
HF	0,06	0,13	1,9	3,3

Tabelle 7: Daten zur Modellierung und Energieeigenwerte für verschiedene Halogenwasserstoffe

Auswertung der Ergebnisse

Die Energie des Grundzustands $n=1$ des Moleküls HCl (W_{M1}) liegt unterhalb der Energien der Grundzustände $n=1$ und $n=2$ der Atome Chlor und Wasserstoff (s. Abb. 6 zur Modellierung des HCl-Moleküls). Dieses Ergebnis der Simulation kann formal erklärt werden: Bedingt durch die steigende Größe des Potentialtopfs ist eine geringere Krümmung der Eigenfunktion (und damit auch eine niedrigere Energie) nötig, um den Knotenabstand für den Zustand $n=1$ zu erreichen. Verglichen mit der Eigenfunktion für das Elektron des Chlors in den getrennten Atomen ist der Unterschied relativ gering, während er für die Eigenfunktion des Wasserstoffelektrons erheblich größer ist. Das Wasserstoffelektron ist in den getrennten Atomen sehr viel stärker lokalisiert als in im Molekül HCl, dieses führt zu einem relativ großen Energiegewinn bei der Bildung des HCl-Moleküls, der insbesondere auf die stärkere Delokalisierung des Wasserstoff-elektrons zurückzuführen ist.

Die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den beiden Atom-kernen weist ihr Maximum nicht genau in der Bindungsmittle, sondern zum Chlor hin verschoben auf. Dieses führt einerseits zu einem Stabilitätsgewinn durch hohe Ladungs-dichte zwischen den

Atomkernen, andererseits werden die Coulombanziehungen zwischen Atomkern und Bindungselektronen durch eine Verschiebung des Maximums zum höher geladenen und schlecht abgeschirmten Chloratomkern hin optimiert.

Aus den Energien der Abb. 6a läßt sich die elektronische **Bindungsenergie** BE für Chlorwasserstoff berechnen, die den Energiegewinn der beiden Bindungselektronen bei der Bildung des Moleküls aus den Atomen bezeichnet. Die Energien der Elektronen in den getrennten Atomen W_{A1} (Energie des Chlor-Bindungselektrons) und W_{A2} (Energie des Wasserstoff-Bindungselektrons) müssen mit der Energie der Elektronen im Molekül W_{M1} des nunmehr doppelt besetzten Grundzustands verglichen werden.

$$BE = (W_{A1} + W_{A2} - 2W_{M1})$$

Für das Chlorwasserstoffmolekül beträgt die so ermittelte elektronische Bindungsenergie 6,9 eV. Wie bei der Modellierung von homonuklearen Molekülen wird auch hier auf die Berücksichtigung der Coulombabstoßung verzichtet, so daß sich wiederum die Abweichung nach oben gegenüber dem Literaturwert von ca. 4,8 eV erklärt. Interessant ist aber, daß die Bindungsenergie beim Chlorwasserstoff sehr viel höher ist als beim Chlormolekül (im Modell 4,1 eV, s. Tabelle 6). Dieser hohe Energiegewinn wird weniger durch die verstärkte Delokalisierung des Chlorelektrons im HCl-Molekül verursacht, sondern in erster Linie durch die stark erhöhte Delokalisierung des Wasserstoffelektrons und die damit verbundene Absenkung der elektronischen Energie. Durch dieses Ergebnis kann erklärt werden, warum Chlorwasserstoff thermodynamisch stabiler ist als eine Mischung aus Chlor und Wasserstoff. Diese Mischung reagiert bekanntlich äußerst heftig schon in Anwesenheit von UV-Licht.

Sollen Chlorwasserstoffmoleküle wieder in Atome gespalten werden, so ist dazu eine hohe Energie - die Bindungsenergie - nötig. Die Herstellung des "ursprünglichen" Zustands - jedes Atom bekommt ein Elektron - ist vor allem deshalb schwierig, weil viel Energie aufgewandt werden muß, um das Wasserstoffelektron energetisch anzuheben. Neben dieser sogenannten homolytischen Bindungsspaltung eröffnet sich aber auch die Möglichkeit der **heterolytischen Bindungsspaltung**, bei der beide Bindungselektronen beim Chlor verbleiben, in der Modellierung entspräche dieses einem doppelt besetzten Zustand W_{A1} . Als Resultat dieser Bindungsspaltung würde ein negatives Chloridion Cl^- und ein positives Wasserstoffion H^+ entstehen. Berücksichtigt man also nur die elektronischen Energien, so ist es günstiger, wenn beide Elektronen den niedrigstmöglichen Eigenzustand des Chlors annehmen (unsymmetrische Bindungsspaltung, die zu Ionen führt). Hebt auch die zusätzliche Coulombabstoßung zwischen den beiden Elektronen diesen Energiegewinn nicht auf, so wird das Molekül eher in die Ionen H^+ sowie Cl^- spaltbar sein als in die freien Atome H und Cl. In der Tat ist beim HCl die Bildung von Ionen bevorzugt, dieses kann durch die Kenntnis der Eigenzustände erklärt werden. Für das Cl_2 -Molekül ist eine solche asymmetrische Bindungsspaltung nicht bevorzugt, da die beiden niedrigsten Eigenzustände des Systems mit getrennten Atomen

nahezu energetisch entartet sind und bei der Bildung des Ions Cl^- eine zusätzliche Coulombabstoßung zwischen den beiden Elektronen auftritt.

Aus der Kenntnis der elektronischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des HCl-Moleküls im Grundzustand kann auf einige **physikalische Eigenschaften des Stoffes HCl** geschlossen werden. Die asymmetrische Ladungsverteilung führt dazu, daß das heteronukleare Molekül ein permanenter Dipol (mit einem Dipolmoment von $m = 1,82$) wird, der sich im äußeren elektrischen Feld (auch im Feld anderer Dipolmoleküle) ausrichtet. In einem Molekülverband tritt ein spontanes Ordnungsbestreben auf, das der thermisch bedingten Unordnung entgegenwirkt. Hierdurch wird der Siede- und Schmelzpunkt des Stoffes HCl erhöht, die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln steigt.

Vergleicht man die Halogenwasserstoffe, so erhält man als Ergebnis der Arbeit mit dem eindimensionalen Potentialtopf, daß die Asymmetrie der Ladungsverteilung im Grundzustand von dem Größenverhältnis der beteiligten Atome und von der Potentialdifferenz (\Rightarrow EN-Differenz) bestimmt wird. Bei diesen heteronuklearen Molekülen läßt sich besonders gut die Relevanz der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für physikalische Eigenschaften von Stoffen zeigen.

Bei heteronuklearen Bindungspartnern erfährt das Bindungselektron durch die beiden Restatome unterschiedliche Coulombanziehungen, auch wenn der positive Ladungsüberschuß bei beiden Bindungspartnern gleich ist. Aufgrund der Ladungsverteilung (Atomkern und andere Elektronen) ist die auf das Bindungselektron wirkende Coulombanziehung beim ausgedehnteren Jodatome geringer als beim Fluoratom. Die Ungleichverteilung der elektrischen Ladung nimmt mit abnehmender EN-Differenz und steigendem Atomradius vom HF zum HI hin ab (s. Abb. 7), so daß auch das permanente elektrische Dipolmoment der Moleküle abnimmt. Die experimentellen Daten zum Dipolmoment sind konsistent mit den Ergebnissen der Modellierung (s. Tabelle 2). Damit lassen sich - wie in 3.2.1. dargestellt - die verschiedenen makroskopischen Stoffeigenschaften Siedepunkt, Schmelzpunkt, Verdampfungsenthalpie, Viskosität erklären.

3.3. Der Potentialtopfansatz im Vergleich mit Ansätzen zur chemischen Bindung aus dem Chemieunterricht

Der Modellansatz "Potentialtopf" unterscheidet sich von seiner Herangehensweise sehr stark von den im Chemieunterricht der SII üblichen Modellen zur Erklärung des Phänomens chemische Bindung und zur Erklärung von Molekülen. Da sich für den Chemieunterricht in den letzten Jahren ein relativ einheitlicher Modellansatz durchgesetzt hat, der sich soll dieser im folgenden zunächst dargestellt werden.

3.3.1. Das Elektronenpaarabstoßungsmodell als Molekülmodell für den Chemieunterricht

Im Chemieunterricht der Sekundarstufe II sind Orbitalmodelle von der Art des Elektronen-Paar-Abstoßungsmodells (EPA-Modell) sehr weit verbreitet ⁴⁵. Eng damit verbunden ist das Kugelwolkenmodell, dessen Einführung im Chemieunterricht in den siebziger Jahren besonders stark von CHRISTEN forciert wurde. (CHRISTEN 1970, 1975, 1977). Diese Modelle praktisch eine Weiterentwicklung des Lewis-Konzepts von Atomen und Molekülen dar, dessen Grundlage die Oktettregel ist, die besagt, daß dann stabile (Hauptgruppen-)Atome und Moleküle vorliegen, wenn jedes Atom acht Bindungs-elektronen aufweist, die vier Elektronenpaare bilden. Es wird dabei unterschieden zwischen freien Elektronenpaaren, die nur einem Atom zugeordnet werden und bindenden Elektronenpaaren, die als gemeinsame Elektronenpaare zwei Atome verbinden. Im EPA-Modell wird dieses Konzept erweitert: Jedem Elektronenpaar wird ein bestimmter Raumbereich zugeordnet, in dem es sich aufhalten kann, dieser Bereich wird Orbital genannt. Vier Orbitale einer vollbesetzten Achterschale ordnen sich aufgrund der gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung tetraedrisch um den Atomrumpf an. Wenn andere Elektronenzahlen am Einzelatom auftreten, ändert sich die Geometrie des Moleküls, die durch die gegenseitige Abstoßung der Elektronenpaare bestimmt wird.

Im Kugelwolkenmodell wird den einzelnen Elektronenpaaren ein kugeliges Raum zugeordnet, in dem sie sich aufhalten können, dieser Raum wird Kugelwolke oder Elektronenwolke genannt. Im Elektronenpaarabstoßungs-Modell sieht dieser Raum ähnlich wie die bekannten Hantelformen der p-Atomorbitale aus - allerdings nur jeweils eine Hälfte dieser Hantel. ⁴⁶ Mithilfe des Begriffs der Elektronegativität wird die Verschiebung der Bindungselektronen innerhalb eines Orbitals erklärt, so daß bei Beachtung der Geometrie des Moleküls Vorhersagen zur Polarität auch mehratomiger Moleküle gemacht werden können.

Das EPA-Modell ist ein Modell, daß die geometrische Struktur von einfachen Molekülen erklären kann und einen direkten Bezug zu Strukturformeln erkennen läßt. Auf der Basis der (zweidimensionalen) Strukturformel läßt sich mit dem EPA-Modell die dreidimensionale geometrische Struktur vorhersagen. Mit darauf abgestimmten Modellbaukästen läßt sich fast jedes Molekül als Strukturmodell nachbauen. Das Strukturmodell gibt die Lage der Atomkerne befriedigend wieder, aufgrund der lokalisierten Bindungen kann die Verteilung der Elektronendichte bei Molekülen mit Einfachbindungen oder lokalisierten Mehrfachbindungen in Verbindung mit der Elektronegativität befriedigend vorhergesagt werden.

Insbesondere in der sehr strukturorientierten organischen Chemie, wo die räumliche Isomerie von Molekülen von großer Bedeutung ist, kann mit dem EPA-Modell viel erklärt und

⁴⁵Im englischen Sprachgebrauch wird dieses auf Gillespie zurückgehende Modell als VSEPR-Modell bezeichnet (Valence-shell-electron-pair-repulsion)

⁴⁶ Zu den Grundlagen des Kugelwolkenmodells s. CHRISTEN (1970), zu den Grundlagen des EPA-Modells s. CORDES (1975)

veranschaulicht werden. Es ist zwar ein eingeschränktes Modell zur Beschreibung von Molekülen, das insbesondere bei aromatischen Systemen mit Mehrfachbindungen bzw. delokalisierten Elektronen versagt. Bei den Aromaten kann weder die geometrische Struktur der Atomkerne noch die elektronische Struktur nur schlecht mit lokalisierten Elektronenpaaren erklärt werden, die sich so ausrichten, daß es zur maximalen Abstoßung kommt. Hierfür sind dann weiterführende Atommodelle nötig.

Sieht man das EPA-Modell als ein rein chemisches Modell zur Beschreibung der geometrischen Struktur von Molekülen, so ist der Bezug zur Quantenphysik der relativ große Raumbedarf der Elektronen aufgrund der Nichtlokalisierbarkeit. Zur Verteilung der Raumladung der Elektronen innerhalb eines Orbitals oder einer Elektronenwolke werden in den Chemiebüchern bei der Vorstellung des EPA-Modells oft keine Aussagen gemacht: Nachdem für das Wasserstoffatom die Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Quadrat der Wellenfunktion eingeführt wird, postuliert man beim EPA-Modell den Raumbedarf von Elektronenpaaren ohne weitere Begründung (JAECKEL, RISCH 1988, S.32f.). Diese Elektronenpaare werden oft als Elektronenwolke bezeichnet, um die Polarisierbarkeit von Molekülen über die Verschiebbarkeit der Ladung zu erklären (AMANN et.al. 1990, S.72).

Teilweise wird in den Schulbüchern versucht, einen Bezug zwischen dem EPA-Modell für Atome innerhalb eines Moleküls und dem Orbitalmodell für freie Atome herzustellen. Den Versuch der ansatzweisen Herleitung oder Begründung des EPA-Modells aus einem Atomorbitalmodell will ich anhand eines typischen S II- Schulbuchs (AMANN et.al 1979) kurz darstellen. Amann führt nach einer Betrachtung zur Wellennatur von Elektronen und der Wahrscheinlichkeitsdichte von Elektronen als Konsequenz der Wellennatur der Elektronen zunächst das Orbitalmodell für Atome ein. Zur Veranschaulichung greift er aus ein- und zweidimensionale stehende mechanische Wellen zurück und definiert ein Orbital als räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons (a.a.O., S.57). Räumliche Zeichnungen der Orbitale werden nur für das Wasserstoffatom angegeben, die Besetzung der Orbitale aller anderen Atome wird analog zum Wasserstoffatom anhand des Periodensystems dargestellt. Die chemische Bindung wird mit einem LCAO-MO-Ansatz für das Wasserstoffmolekül exemplarisch erklärt, als weiteres zweiatomiges Molekül wird das Fluormolekül mit dem MO-Ansatz beschrieben. Für andere zwei- und mehratomige Moleküle wird vergleichend der VB-Ansatz mit der Hybridisierung von Atomorbitalen dargestellt. Im Anschluß daran wird das EPA-Modell als das Modell, mit dem im Folgenden gearbeitet werden soll, vorgestellt. Eine Begründung über das MO- oder VB-Modell erfolgt nicht, allerdings sind die Bilder der Orbitale bei der VB- und der EPA-Darstellung fast identisch, so daß dem Schüler nahegelegt wird, das EPA-Modell sei eine vereinfachte Fassung des VB-Ansatzes für den täglichen Gebrauch. Das EPA-Modell wird beschreibend eingeführt (a.a.O., S.70), die Anwendung an einigen Beispielen demonstriert.

Im Rahmen einer solchen Einführung werden nicht nur zwei grundsätzlich verschiedene Konzepte zur Beschreibung von Molekülen - wie es das VB- und MO-Konzept sind -, sondern auch noch die Hybridisierung dargestellt. Der Unterschied zwischen dem VB- und dem MO-Ansatz wird Chemieschülern anhand des gewählten Beispiels F_2 sicher nicht auffallen, der Bezug zu dem EPA-Ansatz, mit dem nachher gearbeitet wird, ist nur schwer zu erkennen.

Stellt man einen Bezug zu quantenchemisch relevanten Molekülkonzepten her, so ist das EPA-Modell am ehesten mit dem VB-Ansatz in Verbindung zu bringen, der mit lokalisierten Elektronenpaaren arbeitet. Die räumliche Struktur der bindenden Elektronen folgt im Rahmen des VB-Modells erst aus einer Variations- oder Störungsrechnung und führt bei jedem Molekül zu anderen Bindungswinkeln und Bindungslängen, wobei allerdings strukturell ähnliche Moleküle ähnliche Bindungswinkel und -längen aufweisen. Mit dem EPA-Modell wird eine Reduktion auf die gegenseitige Abstoßung der räumlich ausgedehnten Orbitale oder Elektronenwolken vorgenommen. Bindungslängen und Bindungswinkel werden bei gleichen Bindungspartnern in strukturell ähnlicher Umgebung (z.B. Einfach- oder Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff) als konstant angesehen. Im Rahmen der späteren Anwendung des EPA-Modells wird daneben auf die Verteilung der Elektronendichte innerhalb einer Elektronenwolke, die durch die Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner bestimmt wird, zurückgegriffen.

Verfolgt man die sehr komprimierte und theoriegeladenen Darstellung zur quantenmechanischen Begründung eines Strukturmodells, das nachher im Laufe der Anwendung des Modells nicht wieder auf die Quantenmechanik zurückgreift, so muß man Zweifel an dem Sinn einer solchen Vorgehensweise bekommen. Das EPA-Modell hat sicherlich zu Recht seinen Platz im Chemieunterricht erobert, weil es der sehr strukturorientierten Denkweise der Chemie entspricht und eine enge Beziehung zwischen der Strukturformel eines Moleküls und dem anschaulichen Modell eines Moleküls herstellt. Ob eine Begründung des Modellansatzes über die VB-Theorie notwendig ist oder ob man direkt von dem quantenmechanischen Atommodell (AO-Modell) als Modell für freie Atome zum EPA-Modell als Modell für Atome als Bausteine eines Moleküls übergeht, ist eine Frage, die z.B. von Tausch (TAUSCH (1982) S.226ff.) diskutiert wird. Er spricht sich gegen eine Herleitung der chemischen Modelle aus der Physik aus, da sich die Chemie nicht auf Physik reduzieren läßt. Der Begriffsapparat der Chemie läßt sich nicht im einzelnen aus der Physik herleiten, so daß es in chemischen Modellen viele originär chemische Fakten und Begriffe gibt, die nur durch chemische Erfahrung, nicht aber durch die Physik begründbar ist. Insofern besteht nicht die Notwendigkeit, jedes chemische Atom- bzw. Molekülmodell aus der Physik abzuleiten.

Aufgrund der vielfältigen Ansätze, die in der Wissenschaft Quantenchemie gängig sind und alternativ je nach Problemlage benutzt werden, bestehen kaum Bedenken, im Chemieunterricht das EPA-Modell als didaktisches Modell für Atome als Molekülbausteine einzuführen, das

für einen strukturorientierten Chemieunterricht die makro-skopischen Stoffeigenschaften über die Struktur von Molekülen erklärt. Historisch wurde das EPA-Modell für Schüler nicht aus einer anderen Näherung abgeleitet und erklärt, sondern wurde mit dem Coulombgesetz als Grundlage, ergänzt um das Unbestimmtheits- und das Pauliprinzip eingeführt (CHRISTEN 1970).

Die Strukturbestimmung mit dem EPA-Modell orientiert sich an der chemischen Erfahrung, die nicht nur den Gültigkeitsbereich des Regelwerks festlegt, sondern auch Regeln für die erlaubten Bindungen innerhalb eines Moleküls gibt. Eine quantenmechanisch fundierte Einführung und Begründung des EPA-Modells beansprucht nicht nur sehr viel Zeit und wäre sehr theoriegeladen, sie würde wegen der vielen Regeln für erlaubte und nicht erlaubte Verknüpfungen, wegen der vielen Einschränkungen der Gültigkeit eher unbefriedigend sein. Für einen anwendungsorientierten Quantenphysik-unterricht kann die begründete Einführung eines Atommodells zur Erklärung der räumlichen und elektronischen Struktur von Molekülen (wie es das EPA-Modell ist) nicht das Ziel sein.

Diese schon klassische Zuarbeit des Physikunterrichts für den Chemieunterricht ist zudem inzwischen von der Zeit überholt. Durch das Kurssystem der GyO kann man nicht mehr arbeitsteilig in einem Fach die Grundlagen vermitteln, die man für die Anwendung in einem zweiten Fach benötigt.⁴⁷ Ebenso wie die Chemie ihre Atom- und Molekülmodelle selbst einführen und begründen muß, kann und muß die Physik die Anwendungen aus dem eigenen Fach heraus gestalten. Strukturorientierte Orbitalmodelle im weitesten Sinne sind für die Chemie wichtig, nicht aber zur Illustration und als Anwendung wesentlicher Ideen der Quantenphysik. Die Stabilität von Molekülen, die elektronischen Eigenzustände eines Moleküls und ihr Einfluß auf Stoffeigenschaften lassen sich auch aus der Quantenphysik heraus erklären. So kann eine Basis geschaffen werden für das Verständnis der verschiedensten Modellansätze zu Atombau und chemischer Bindung. Indem man sich ablöst von einem bestimmten Atom- bzw. Molekülmodellansatz und Atome und Moleküle ganz abstrakt als Systeme betrachtet, die aus Atomkernen und gebundenen Elektronen aufgebaut sind, wird der Unterschied zwischen einer chemischen und einer physikalischen Betrachtungsweise dieser Systeme betont. Das Phänomen chemische Bindung und die räumliche Verteilung der Kerne und Elektronen (als Kennzeichen der räumlichen Struktur eines Moleküls) erscheinen als Konsequenz einer quantenphysikalischen Betrachtung.

Der Potentialtopfansatz betont das Verhalten von Elektronen in einem System. In dem System Molekül sorgt der Einfluß der Protonen dafür, daß der Raum der größten Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen beschränkt ist - sie sind verantwortlich für den

⁴⁷ In dem klassischen Schulbuch "Physik, Band 2 12/13" von W. Kuhn (KUHN 1990, S. 428 ff.) ist ein Schwerpunkt des Kapitels "Elektronen in Kraftfeldern" die Einführung eines wellenmechanischen Atommodells für Wasserstoff, mit dem aber nicht weiter gearbeitet wird. Es werden allerdings auch andere schöne Beispiele für gebundene Elektronen wie Farbzentren, das Rastertunnelmikroskop und Festkörper mit dem Potentialtopfansatz behandelt.

"Potentialtopf", in dem sich die Elektronen verteilen können und bestimmte Energien einnehmen können. In der hier dargestellten einfachen Form macht der Potentialtopfansatz Anleihen bei baukastenartigen chemischen Molekülmodellen, indem der Potentialverlauf innerhalb eines Moleküls baukastenmäßig aus einer Aneinanderreihung der Potentiale innerhalb der Atome zusammengesetzt wird. Es leitet über zu chemischen Modellen, indem die Bedingungen aufgezeigt werden, unter denen Elektronen in der Umgebung von Atomkernen lokalisierbar sind oder unter denen Elektronen in einem Molekül delokalisierbar sind.

Zusammenfassend können die Stärken einer Anwendung des linearen Potentialtopfs eher in einer Relativierung der chemischen Sichtweise von Molekülen gesehen werden. Die Beschreibung der Moleküle durch einen eindimensionalen Potentialtopf ist nur in ausgewählten Fällen sinnvoll und kann eher allgemeine Erkenntnisse über die Beziehung zwischen makroskopischen Phänomenen und der Struktur des Mikrosystems Molekül ermöglichen. Damit kann und soll der Potentialtopfansatz nicht die chemisch orientierte Behandlung der Moleküle ersetzen, er kann aber helfen, eine Brücke zwischen der Quantenphysik und der Chemie herzustellen, indem sich das Konzept "Quantenphysik" bei der Klärung chemischer Fragestellungen bewährt.

Der Energiegewinn (Bindungsenergie) bei der Bildung von Molekülen wird weitgehend auf die zunehmende Delokalisierung der Bindungselektronen zurückgeführt, was noch deutlicher würde, sobald man z.B. Aromaten mit einbezieht. Die leichte "Verschiebbarkeit" der elektrischen Ladung innerhalb eines Moleküls wird auf den Verlauf des Potentials zurückgeführt. Es wird deutlich, daß beide Aspekte - Energieeigenwert und Eigenfunktion - eines Eigenzustands von Elektronen die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Mikrosystems Molekül und damit die makroskopischen Stoffeigenschaften beeinflussen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Kalkül trägt somit zum Verständnis von Stoffeigenschaften bei.

Die chemische Bindung ist ein Beispiel, um die Aspekte Energieeigenwert und Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen in ihrer Verknüpfung zu zeigen. Mit dem Potentialtopfansatz kann als Ursache für die Bindung gedeutet werden, daß

- der Energieeigenwert des Elektrons im bindenden Zustand des Moleküls gegenüber dem des Einzelatoms abgesenkt ist;
- die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen erhöht wird.

Die numerischen Ergebnisse für die Bindungsenergien folgen im wesentlichen den experimentellen Werten, indem die Reihenfolge der Werte bei strukturell ähnlichen Molekülen wiedergegeben wird. Die Absolutwerte zeigen dagegen relativ große Abweichungen. Für die Schule sind die Anforderungen allerdings verschieden von denen der Fachwissenschaft. Es kommt nicht darauf an, numerisch gute Ergebnisse zu erzielen, das Verfahren muß vielmehr durchsichtig sein und sollte einen Erklärungswert besitzen. Es sollte das Prinzip der chemischen Bindung erklären und sollte Vorhersagen zu verschiedenen Bindungstypen

erlauben (wie: polare und unpolare Atombindung, Ionenbindung), da die Bindungstypen die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffe maßgeblich bestimmen. Dieses läßt sich mit dem Potentialtopfansatz auch schon mit einfachsten Modellen erreichen.

Es muß abschließend betont werden, daß die Behandlung von Atomen und Molekülen mit dem Potentialtopfansatz keine Alternative darstellt zu den verwendeten Modellen des Chemieunterrichts. Er kann allerdings zu einem besseren Verständnis dieser chemischen Modelle führen, indem es grundlegende Erkenntnisse über das Verhalten gebundener Elektronen und die Auswirkung der Eigenzustände von Bindungselektronen auf Eigenschaften des Moleküls ermöglicht. Der Potentialtopfansatz bleibt nicht bei freien Atomen stehen, sondern vermittelt Einsichten in das Wesen der chemischen Bindung und über den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaft.

Gewöhnungsbedürftig - besonders für Lehrer - ist sicher die ungewohnte Sichtweise von Molekülen. Die beschränkte Auswahl von Molekülen, die für diesen Ansatz in Frage kommen, ist nicht unbedingt ein Nachteil, da nur exemplarisch der Unterschied zwischen Atom und Molekül sowie zwischen verschiedenen Molekülen gezeigt werden soll. Die Auswahl der zu untersuchenden Elektronen innerhalb eines Moleküls ist bei den untersuchten Molekülen zwar leicht nachvollziehbar, aber nicht ganz ohne Willkür. Wenn man die Zahl der zu untersuchenden Elektronen in verschiedenen Zuständen vergrößert, wird der Einelektronenansatz mit dem gleichen Potential für alle Elektronen problematisch, so daß sich schon alleine aus diesem Grund die niedrige Zahl der zu untersuchenden Elektronen bei kleinen Molekülen erklärt.

4 Festkörper

4.1. Beispielhafte Darstellungen in Hochschullehrbüchern zur Physik und Chemie ⁴⁸⁾

4.1.1. Das Modell des freien Elektronengases für Metalle

Eine Einführung in die elektronischen Eigenschaften geschieht anhand des freien Elektronengases der Metalle (KITTEL, S. 160ff.). Das in der klassischen Physik verwurzelte Elektronengasmodell ist begründet durch die relativ lange freie mittlere Weglänge der Valenzelektronen in Metallen. Besonders bei Alkalimetallen nehmen die Atomrümpfe mit ihren festgebundenen Elektronen nur einen Bruchteil des Gesamtvolumens ein, für Natrium gibt Kittel 15% des Volumens an. Durch das periodische Potential werde die Beweglichkeit der Elektronen bei Metallen nur wenig eingeschränkt. Die Quantenmechanik wird durch die Schrödingergleichung zur Charakterisierung der erlaubten Zustände und das Pauli-Prinzip bei der Besetzung der erlaubten Zustände berücksichtigt.

Kittel führt die Lösung der stationären Schrödingergleichung für ein eindimensionales Potential mit unendlich hohen Wänden vor. Bei dem Ansatz handelt es sich um eine Anwendung des einfachen Potentialtopfmodells auf relativ große Systeme, bei denen der Abstand der einzelnen Atome klein gegen die Abmessungen des Gesamtsystems ist. Modellsubstanzen wären sogenannte eindimensionale Metalle, wobei es sich um ein lineares Gerüst z.B. von Kohlenstoffatomen handelt, die π -Elektronen zur Verfügung stellen.

Bei der Modellierung geht man von folgenden Voraussetzungen aus:

- Es werden nur die Valenzelektronen betrachtet, die an der elektrischen Leitung beteiligt sind (Leitungselektronen), das sind entweder ein oder zwei Elektron pro Atom, also N oder $2N$ Elektronen bei N Atomen .
- Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Rümpfen (= Gitterionen) bleiben unberücksichtigt ebenso wie Elektron-Elektron-Wechselwirkungen. Die potentielle Energie innerhalb des Metalls wird also als $\text{const.} = 0$ angenommen.
- Es wird ein eindimensionales Metall angenommen: Bewegung ist nur in x -Richtung in einem Kasten der Länge $L = N \cdot a_0$ möglich. Die Grenze wird durch einen \bullet hohen Potentialwall gesetzt.

Die Energieeigenwerte berechnen sich nach der Formel

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

Bei der Rechnung erhält man ein Band von $n = N/2$ Energieeigenwerten, die im niedrigen Bereich sehr dicht beieinander liegen und zu höheren Energien hin weiter voneinander entfernt

⁴⁸⁾ Als weit verbreitetes Lehrbuch zur Festkörperphysik soll Charles KITTEL: Einführung in die Festkörperphysik, München 1988 herangezogen werden. Die Darstellungen werden punktuell aus anderen Quellen ergänzt.

sind. Bei dem einfachsten eindimensionalen Ansatz wird schon deutlich, daß sich bei makroskopischen Abmessungen eine nahezu kontinuierliche Energieverteilung ergibt. Es wird aber nicht klar, warum Bandlücken entstehen - hierzu muß man das periodische Potential der Gitterbausteine berücksichtigen. Die Besetzung der Zustände geschieht nach dem Pauliprinzip, wobei großer Wert auf den Elektronenspin gelegt wird, der in den folgenden Abschnitten eine große Rolle spielt.

Man kann schon für das eindimensionale Problem die Fermienergie in schöner und einfacher Weise erklären. Die Fermienergie entspricht der Energie des höchsten besetzten Zustandes bei $T = 0 \text{ K}$. Man kann eine Grenzbetrachtung anstellen, um diese Energie zu gewinnen: Wird die Kettenlänge L verdoppelt, so verdoppelt sich auch die Zahl der besetzten Zustände n . Der Quotient N/L und damit auch der Quotient der Quadrate läuft gegen einen Grenzwert. Der Quotient N/L wird als Elektronendichte des eindimensionalen Metalls bezeichnet. Folge: Je höher die Elektronendichte, desto höher die Fermienergie. Oder: Die Fermienergie kann direkt aus der Ladungsträgerkonzentration (über die Zahl der Leitungselektronen pro Atom, Dichte und Atommasse) bestimmt werden. Hierzu muß allerdings die ganze Argumentation auf 3 Dimensionen übertragen werden.

Es wird ein kubischer Potentialkasten des Volumens V und der Kantenlänge L angenommen.

49) Die Variablen x , y und z sind separierbar. Der Impuls ist gequantelt

$$p_n^2 = p_{n_x}^2 + p_{n_y}^2 + p_{n_z}^2 = \frac{h^2}{4L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Entsprechend ergibt sich ein gequantelter Term für die kinetische Energie.

$$W_{kin} = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Der höchste besetzte Zustand ist der mit $n = N/2$, ihm ist eine Fermienergie E_F und der Fermiimpuls zugeordnet:

$$W_F = \frac{p_F^2}{2m}$$

Jeder besetzte Energieeigenwert liegt tiefer: $W_{kin} \leq W_F$, somit ist auch der Impuls $|p_n| \leq |p_F|$.

Es muß jetzt ermittelt werden, welche Kombinationen von n_x , n_y und n_z zu kleinstmöglichen Impulsen oder Energieeigenwerten führen, so daß die Summe der Energieeigenwerte minimal ist. Setzt man in die obige Impulsungleichung ein und formt etwas um, so erhält man

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq \frac{p_F^2 4L^2}{h^2}$$

49 Herleitung nach G. BANG, H. LOCHHAAS, H. PAGNIA (1981): Festkörperphysik, Reihe Studienbücher Physik, Diesterweg Verlag, Frankfurt

(1)

Diese Gleichung hat Ähnlichkeit mit einer Ungleichung, die sämtliche Punkte im Inneren und auf der Schale einer Kugel beschreibt

$$x^2 + y^2 + z^2 \leq r^2 \quad (2)$$

Auch hierbei handelt es sich um die Lösung eines Minimierungsproblems: man sucht die Zahlentripel x, y und z , die zu einem kleinstmöglichen Radius führen, alle möglichen Punkte liegen innerhalb einer Kugelschale mit dem Radius r . Da bei dem quantenmechanischen Problem nur positive Werte für n sind, muß man als Analogie lediglich eine Achtelkugel heranziehen mit dem Volumen:

$$V = 1/8 (r^3 \cdot \frac{4}{3}) \quad (3)$$

Baut man die Achtelkugel aus Einheitszellen des Volumens 1 auf, so ist V gleich der Anzahl der erlaubten Zustände (Zahlentripel). Hierzu setzt man die rechten Seiten von Gl. (1) und (2) gleich und setzt den Wert für r in die Volumengleichung der Kugel (3) ein

$$Z = N/2 = 4 \cdot \frac{1}{8} L^3 p_F^3 (3 h^3)^{-1}$$

Z wird hier gleich $N/2$ gesetzt, da jeder Zustand doppelt besetzt ist. Formt man die Gleichung nach p_F um, so erhält man

$$p_F = (h/L) (3N/8)^{1/3}$$

und setzt in die Gleichung für die Fermienergie ein, so erhält man für die Fermienergie

$$W_F = (h^2/4mL^2) (3 N)^{2/3}$$

Den Term N/L^3 kann man als N_E (Elektronendichte) bezeichnen, so daß man erhält

$$W_F = (h^2/4m) (3 N_E)^{2/3}$$

Man erkennt, daß die Höhe der Fermienergie nur von der Elektronendichte abhängt. Eine hohe Elektronendichte bedeutet auch eine hohe Fermienergie und damit leichte Ionisierbarkeit.

Ein weiteres Kennzeichen ist die Zustandsdichte, d.h. die Verteilung der Zustände innerhalb des Bandes. Erlaubt ist jede Kombination, die die Bedingung in Gl. 1 erfüllt. Wegen der hohen Abmessungen und der hohen Elektronenzahl gibt es eine sehr große Anzahl von Zuständen, die sehr dicht beieinander liegen, so daß es gerechtfertigt ist, von einem Energieband zu sprechen. Innerhalb des Bandes sind die Zustände allerdings nicht gleichverteilt.

Die bisher dargestellte Verteilung der Energien auf die Energieniveaus ist lediglich für den Grundzustand gültig, der bei 0 K realisiert ist. Wegen der geringen Abstände Energieniveaus ($\sim 10^{-40}$ eV) ist schon bei sehr geringen Temperaturen eine Anregung in höhere Energieniveaus

möglich, sofern noch freie Niveaus vorhanden sind. $\frac{1}{2} k T$ ist zwar klein gegen die Bandbreite, jedoch können Elektronen aus den oberen besetzten Energieniveaus heraus angeregt werden, so daß Zustände oberhalb der Fermienergie besetzt werden können. Je höher die Temperatur ist, desto stärker ist dies der Fall.

Kittel führt die Herleitung über den Wellenvektor k vor, wobei zu jedem positiven Wellenvektor $k_{x,y,z}$ auch der Wellenvektor $-k$ existiert. Die Konsequenz ist, daß die berechneten Impulse und Geschwindigkeiten richtungsabhängig werden: Elektronen besitzen Geschwindigkeit und Impuls, die sich nur im Vorzeichen unterscheiden. Die Energie (in diesem Fall nur kinetische Energie) ist für solche Zustände gleich. Stellt man die besetzten Zustände in Abhängigkeit von k nun im Dreidimensionalen graphisch dar, so erhält man eine komplette Fermikugel für das System im Grundzustand. Energetisch entartete Zustände liegen in verschiedenen Segmenten des k -Raums, man hat keine Zustände mehr, die sich in mehr als der Spinquantenzahl unterscheiden. Anschließend wird die Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Ein solcher einfacher Ansatz kann das elektronische Verhalten von Metallen schon weitgehend erklären, da die Besetzungsgrenze innerhalb eines Bandes oder im Überlappungsbereich zweier Bänder liegt. Es kann das chemische Potential (oder Austrittsarbeit) eines Metalls und gleichzeitig die Kontaktspannung bei der Berührung zweier Metalle ermittelt werden (Tabelle 1, S.168 KITTEL). Auch das thermische Verhalten der Metalle (spezifische Wärme) und der Einfluß von E- und B-Feldern kann erklärt werden (KITTEL, 176 ff.).

Man kann einfache Potentialtöpfe mit endlich hohen Wänden benutzen, um die Austrittsarbeit und Kontaktspannung zu erklären. Die Potentialtopfhöhe ergibt sich aus der Addition von Fermienergie und Austrittsarbeit. Das Potential wird gleich Null für freie Elektronen gesetzt. Beim Kontakt zweier Metalle a und b fließen solange Elektronen von a zu b (oder umgekehrt), bis beide Fermienergieniveaus gleich sind.

Bei dem Einfluß der E- und B-Felder zeigt sich der Vorteil der Quantisierungsbedingungen über den Wellenvektor k , mit dem sich der gerichtete Ladungstransport beschreiben läßt: Ohne äußere Felder liegt keine gerichtete Bewegung der Ladung vor, da zu jedem Wellenvektor k auch ein Wert $-k$ existiert. Durch äußere Felder wird k um einen bestimmten Betrag dk in eine Richtung geändert. Diese Änderung läßt sich klassisch durch die Kraft auf eine bewegte Ladung beschreiben. Über die entsprechenden Rechnungen wird das Ohmsche Gesetz (Wirkung eines E-Feldes) und der Halleffekt (Wirkung eines B-Feldes) hergeleitet. Die Quantisierung übt wegen der hohen Ladungsdichte kaum noch eine Einschränkung auf die möglichen Energiewerte aus, so daß sie hier nicht mehr diskutiert wird. Parallel zur elektrischen Leitfähigkeit wird die thermische Leitfähigkeit behandelt, bei beiden Phänomenen sind die Streuprozesse von Elektronen bzw. Elektronen und Phononen mit dem Gitter zentral.

4.1.2. Elektronen in einem periodischen Potential

Der nächste Schritt nach der Betrachtung eines fast freien Elektrons, dem nur durch die Grenzen des Metallkristalls Beschränkungen auferlegt werden, ist die Berücksichtigung der Kristallstruktur in geeigneter Weise. Bei einem realen Kristall ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der Kristallionen höher als durch das Modell des fast freien Elektrons vorhergesagt. Gleichzeitig verteilen sich die Energieeigenwerte bei einem ausgedehnten Kristall nicht quasikontinuierlich, sondern es treten ausgedehnte Bereiche auf, in denen keine Energieeigenwerte existieren.

Durch Röntgenemission wird die Existenz der Energiebänder nachgewiesen. Bei freien Atomen existiert ein scharfes Emissionsspektrum, das durch den Rückfall eines Elektrons auf die K-Schale verursacht wird. Bei Festkörpern ist das Elektron in ein Band hinein angeregt worden und fällt dann auf ein scharfes Energieniveau zurück. Im Spektrum tritt die erwartete Bandenverbreiterung mit einer kleinen Flanke an der kurzwelligen Kante, verursacht durch Elektronen oberhalb der Fermienergie, auf. Eine langwellige Kante ist nicht vorhanden, da noch andere niederenergetische Rekombinationen ablaufen.

Das Modell des fast freien Elektrons kann erweitert werden, indem die Besonderheiten des Gitters auf das Potential zurückgeführt werden, das Elektronen an verschiedenen Stellen des Gitters erfahren. Ein Kristallgitter ist streng periodisch aufgebaut, der Gesamtkristall läßt sich durch wiederholtes Aneinanderfügen von Elementarzellen aufbauen. Innerhalb einer Elementarzelle sind die Gitterionen in einer bestimmten Geometrie angeordnet, wodurch das Potential, das sie verursachen, auch einen charakteristischen Verlauf hat. Dieser Verlauf wiederholt sich in jeder Elementarzelle. Die Näherung des streng periodischen, ortsabhängigen Potentials ist umso besser erfüllt, je niedriger die Temperaturen sind. Überlagert wird dem Gitterpotential ein Potential, das durch die anderen, fast frei beweglichen Valenzelektronen verursacht wird. Dieses Potential ist nur annähernd periodisch, das ergibt sich schon aus den Berechnungen zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit mittels der verschiedenen Methoden. Quantenmechanische Näherungsmethoden zur Behandlung von Festkörpern beruhen auf der Berücksichtigung dieses speziellen Potentialverlaufs.

Das Bloch-Theorem ⁵⁰⁾

Das Bloch-Theorem legt die Bedingungen fest, die ein Eielektronen-Lösungsansatz für die stationäre Schrödingergleichung erfüllen muß, mit dem die für Kristalle typische Periodizität des Potentials berücksichtigt werden kann. Als Näherung wird ein streng periodisches Potential, verursacht durch die Gitterionen und die Valenzelektronen angenommen. Bei einer sehr großen Zahl von Valenzelektronen ist es näherungsweise erfüllt, da die Valenzelektronen an vergleichbaren Punkten des Gitters ein gleiches Potential "sehen".

⁵⁰⁾ s. dazu KITTEL (1989), S. 199 f., S. 203 ff.

Das Bloch-Theorem besagt, daß für ein periodisches Potential ist die Schrödingergleichung mit einem Produktansatz lösbar ist. Der Lösungsfunktion für ein ungestörtes Potential wird eine Funktion $u(x)$ überlagert, die die gleiche Periodizität wie das Gitterpotential aufweist.

Die Wellenfunktion $\Psi(x)$ für den ungestörten Fall wird somit zu

$$\Psi(x) = u(x) e^{ikx}.$$

wobei $u(x)$ die Amplitudenfunktion ist, die die Bedingung

$$u(x+a) = u(x)$$

erfüllen muß, da das Potential eine periodische Störung mit der Periode a verursacht. Man erhält also die Wellenfunktionen, indem man den Wellenzügen von stehenden Wellen mit $n = 1, 2, 3, \dots$ eine Amplitudenfunktion $u(x)$ überlagert, die die gleiche Periodizität wie das Potential aufweist. Diese Modulationsfunktion muß keine Sinusfunktion sein, sie läßt sich aber durch eine Fourierreihe von Sinusfunktionen darstellen.

Lösungsansätze für die Schrödingergleichung unter Berücksichtigung der Bloch-Funktion

Um das Bloch-Theorem für die stationäre Schrödingergleichung zu berücksichtigen, gibt es verschiedene Typen von Lösungsansätzen. Neben einem analytischen Ansatz für einfache Potentialverläufe sind es solche, die mit der Überlagerung von Lösungen für spezielle Fälle der Schrödingergleichung arbeiten.

a) Kronig-Penney-Modell für eine analytische Lösung der Schrödingergleichung ⁵¹⁾

Der Festkörper wird durch ein vereinfachtes periodisches Potential - das Rechteckpotential - beschreiben. Für die beiden Bereiche unterschiedlichen Potentials - Potentialbarriere und Potentialsenke - wird die Ψ -Funktion in Abhängigkeit von der potentiellen Energie berechnet. Eine Eigenfunktion - und damit eine Lösung der stationären Schrödingergleichung - liegt dann vor, wenn sich die einzelnen Abschnitte der Ψ -Funktion so kombinieren lassen, daß die Stetigkeitsbedingung an jedem Potentialsprung erfüllt ist.

Mit dem Kronig-Penney-Ansatz lassen sich analytisch Lösungen der Schrödingergleichung finden. Man erhält Energiebänder, die durch eine hohe Zahl von Zuständen in bestimmten Energieintervallen, die durch Zustandslücken voneinander getrennt sind.

b) Fourier-Entwicklung

Die Ψ -Funktionen der einzelnen Zustände, die der Blochschen Bedingung genügen, können über eine Fourierentwicklung gefunden werden (KITTEL 1990, 203ff.). Die Basis der Fourierentwicklung sind Lösungen der Schrödingergleichung wie bei dem Potentialtopf mit

⁵¹⁾ s. dazu KITTEL (1989), S. 200ff., S. 207 f.

unendlich hohen Wänden. Diese Funktionen müssen so miteinander kombiniert werden, daß zusätzlich das Bloch-Theorem erfüllt wird.

Als Basis sind sämtliche Lösungen der Schrödingergleichung mit den Wellenzahlen $2\pi n/L$ erlaubt. Um die Psi-Funktionen zu gewinnen, sind nur bestimmte Kombinationen von Basisfunktionen erlaubt. Wurde ein lineares Gitter aus 100 Bausteinen aufgebaut, so kann die 1. Basisfunktion mit $k = 2\pi/L$ ($n = 0+1$) nur mit der 101. ($n = 100+1$), 201., ... kombiniert werden. Entsprechendes gilt für die anderen Basisfunktionen. Man erhält dadurch jeweils Bänder mit 100 Zuständen. Die Koeffizienten, mit denen die Basisfunktionen in die Fourierreihe eingehen, werden durch die Potentialfunktion (Amplitude und Periode) und Masse und Impuls des Elektrons bestimmt. Sie werden durch Matrizenrechnung bestimmt.

c) Bildung von Molekülorbitalen aus Atomorbitalfunktionen ⁵²⁾

Mehr an der Denkweise der Chemie orientiert sich ein Ansatz, der zur Lösung der Schrödingergleichung die Eigenfunktionen der einzelnen, ungestörten Atome heranzieht. Die Eigenfunktionen für die Elektronen in dem Gesamtkristall werden durch eine Überlappung der Psi-Funktionen der Einzelatome gewonnen. Aus n Atomorbitalfunktionen werden genau n Molekülorbitalfunktionen gewonnen, die sich über den ganzen Kristall erstrecken. Damit sind die Elektronen dem ganzen Kristall zugeordnet.

Für die Konstruktion einer MO-Funktion werden prinzipiell alle AO-Funktionen benutzt. Die Koeffizienten, mit denen sie eingehen, werden so ermittelt, daß sich möglichst geringe Energieeigenwerte ergeben. Das führt dazu, daß vorzugsweise AO-Funktionen gleicher Symmetrie und damit ähnlicher Energie miteinander kombiniert werden. Wenn z.B. $2s$ - und $3p_x$ -Atomorbitale eines Elements energetisch auseinanderliegen, werden zunächst nur die $2s$ -Funktionen miteinander kombiniert, um das $2s$ -Band zu bilden, erst danach wird bei höheren Energien das $3p_x$ -Band gebildet. Liegen dagegen die AO's energetisch dicht beieinander, so überlappen sich die $2s$ - und $3p_x$ -Bänder, da für die einzelnen MO-Funktionen sowohl $2s$ - als auch $3p_x$ -Zustände herangezogen werden.

Stehen n AO-Funktionen ψ_n als Basis zur Verfügung, so werden auch genau n MO-Funktionen Ψ_n gebildet. Die Periodizität, die durch das Bloch-Theorem gefordert wird, ist durch die Verwendung der AO-Funktionen als Basisfunktionen gewährleistet. Die Koeffizienten, mit denen die einzelnen lokalisierten AO-Funktionen ψ_n eingehen, sorgen dafür, daß die Amplituden der einzelnen AO-Funktionen eine stehende Welle über den gesamten

⁵²⁾ s. dazu als Beispiel R. HOFFMANN (1988): Solids and Surfaces: A Chemist's View on Bonding in Extended Structures; VCH, Weinheim oder: Roy MCWEENY (1984): Coulson's chemische Bindung, Hirzel, Stuttgart in dem Abschnitt "Das Bändermodell", S. 354 ff.

Kristall bilden. Dieser Koeffizient wird durch eine Exponentialfunktion gebildet (HOFFMANN, 6):

$$c_k = \sum_n \exp(ikna) \quad \text{mit Wellenvektor } k,$$

Gitterkonstante a ,
Atomnummer n

Die Zahl der möglichen Werte von k ergibt sich aus der Zahl der Einheitszellen im Kristall. Das zweite Band wird nicht durch größere Werte von k gebildet, sondern durch die Benutzung anderer AO-Funktion als Basis. Durch die etwas unterschiedliche Amplitudenfunktion der verschiedenen MO's unterscheiden sich die Energieeigenwerte für die MO's innerhalb eines Bandes geringfügig. Trägt man die Energien gegen k auf, so erhält man in dieser Darstellung nur k -Werte zwischen 0 und π/a . Negative Werte für k existieren nicht.

Das MO-Verfahren führt zu einer Aufspaltung der MO-Energieniveaus gegenüber dem ungestörten AO-Energieniveau. Dies wird deutlich, wenn man die Bandstruktur eines Systems bei verschiedenen Kernabständen betrachtet:

Abb.: Bandstruktur einer Kette von H-Atomen bei verschiedenen Kernabständen (HOFFMANN, 8)

Für den Chemiker besonders interessant ist nicht nur die Verteilung der Energien der Elektronen in den einzelnen Zuständen bzw. Bändern, sondern auch die lokale Elektronendichte an verschiedenen Punkten des Gitters. Um die Reaktivität, die besonders durch hochenergetische Elektronen verursacht wird, beurteilen zu können, ist die räumliche Verteilung der Elektronendichte der höherenergetischen Elektronen interessant. Es wird dann klar, an welchen Punkten des Gitters ein Reagenz besonders effektiv angreifen und einen Elektronenübergang verursachen kann.

Ist andererseits die lokale Elektronendichte zwischen zwei Atomrümpfen niedrig, so kann das entsprechende Atom oder Ion leicht abgespalten werden.

d) Aufspaltung von Energieniveaus durch den Einfluß der Nachbaratome

Ein weiterer Ansatz geht von den Elektronen im ungestörten Einzelatom als Basis aus und berücksichtigt den Einfluß der Nachbaratome (sowohl das Kristallgitter als auch die Valenzelektronen) durch Austauschsterme.⁵³⁾ Je nach Größe der Austauschsterme können die

⁵³ Dieser Ansatz ist bei R. FEYNMAN (1971) im Kapitel 13: "Propagation in a Crystal Lattice" dargestellt. R. FEYNMAN (1971): The Feynman Lectures on Physics, Quantum Mechanics; Addison-Wesley, Reading, Massachusetts

Elektronen von einem Atom zum anderen tunneln. Stark lokalisierte Elektronen unterliegen kaum dem Einfluß der Nachbaratome und können deshalb auch kaum zum nächsten Atom tunneln, dies trifft vor allem für Rumpfelektronen zu. Valenzelektronen eines Metalls tunneln mit großer Wahrscheinlichkeit zu den Nachbaratomen.

Die Gleichungen für das ungestörte Atom werden durch je ein zusätzliches Glied für jedes andere Atom ergänzt, mit dem die Austauschwechselwirkung berücksichtigt wird. Bei N Atomen erhält man eine Matrize mit N Zeilen und Spalten. Löst man dieses Gleichungssystem, so erhält man Energieeigenwerte, die sich additiv aus dem Energieeigenwert des Einzelatoms und einem durch die Nachbaratome bedingten Austauschterm zusammensetzen. Durch die Austauschsterme werden die Energieniveaus leicht verändert, so daß Energiebänder entstehen. Die Psi-Funktion wird aus dem Produkt einer Amplitudenfunktion $\exp(ikx)$ und dem zeitabhängigern Exponentialterm gebildet. Die Multiplikation ergibt, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im zeitlichen Mittel für alle identische Atome gleich ist. Sie oszilliert allerdings mit der Zeit, die Kennzeichnung jedes Zustands als stationär gilt streng nur für die Energie. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit oszilliert zwischen den einzelnen, benachbarten Atomen mit einer bestimmten Phasenverschiebung. Feynman führt als mechanische Analogie für ein solches Verhalten gekoppelte Pendel an. Die Energie bleibt zeitlich konstant, die Amplitude breitet sich wellenförmig aus. Feynman führt als mechanische Analogie für ein solches Verhalten gekoppelte Pendel an. Die Energie bleibt zeitlich konstant, die Amplitude breitet sich wellenförmig aus. Die Richtung der Ausbreitung der Oszillation wird durch das Vorzeichen der entsprechenden Wellenzahl k gekennzeichnet.

Überlagert man mehrere stationäre Einteilchenzustände mit nur wenig verschiedenen k -Werten, so erhält man ein Wellenpaket mit der Gruppengeschwindigkeit v . Dieses Wellenpaket beschreibt die gerichtete Bewegung eines Quasielektron genannten Teilchens im Festkörper. Durch diese Operation lassen sich wieder relativ lokalisierte Quasielektronen einführen, die sich fast wie ein klassisches Teilchen durch den Kristall bewegen. Ist der Kristall sehr groß gegenüber der Breite des Wellenpaket, so ergibt die quantenmechanische Lösung als Grenzfall die klassische Physik.

A

Ansatz ohne Lösung der Schrödingergleichung

Die Bragg-Reflexion

Es handelt sich um einen Einelektronenansatz, der aus der Weiterentwicklung des Modells für das freie Elektronengas folgt. Die Kristallsymmetrie wird berücksichtigt, indem für die Gitterionen periodische Potentialstörungen angenommen werden. Diese Herleitung ist nicht an den einzelnen Zuständen innerhalb eines Bandes interessiert. Sie vernachlässigt die Randbedingungen (Potentialverlauf am Rand des Systems) des Potentialtopfes, da die

Ausdehnung des Systems ziemlich groß gegenüber den Abständen zwischen den Kristallionen ist.

Das Elektron stellt wie beim freien Elektronengas innerhalb des Gitters eine laufende Welle dar, die durch den Wellenvektor k charakterisiert ist. Es kann von einem Ende zum anderen Energie und Impuls transportieren. Dieses gilt allerdings nur so lange, wie die Ausbreitung durch Braggsche Reflexion nicht gestört wird. Ist die Bragg-Bedingung erfüllt, so tritt an jedem Gitterion eine Totalreflexion der Welle ein und die Welle läuft immer zwischen zwei Gitterpunkten hin und her, ohne vorwärtszukommen. Die für die Ausbreitung von Energie und Impuls nötige laufende Welle wird zur stehenden Welle.

a) Zur Ableitung im Eindimensionalen:

Gegeben ist ein Kristall mit der Gitterkonstante a . Eine Ableitung über die Wellenlänge l (λ) ergibt:

Wenn die Braggbedingung

$$2 \cdot a \cdot \sin \theta = l \cdot n \quad (l = \lambda)$$

erfüllt ist, werden die gestreuten Wellen maximal verstärkt. Für eine Rückwärtsstreuung gilt

$$2 a = l \cdot n.$$

Wellen mit der Wellenlänge

$$l = 2a/n$$

haben keine Chance, sich auszubreiten, weil sie an jedem Atom total reflektiert werden.

Zum Vergleich die Ableitung im reziproken Gitter über die Wellenzahl k :⁵⁴⁾

k ist definiert als

$$k = 2\pi / l$$

Die Braggbedingung im eindimensionalen Fall lautet

$$k = \pm \mathbf{G} = \pm n \pi / a$$

Wellen mit diesen Wellenzahlen können sich nicht im Kristallgitter ausbreiten. Die periodischen Randbedingungen legen im Gegensatz zu dem eindimensionalen Kasten mit unendlich hohen Wänden nicht die Phase der stehenden Welle fest. Für jeden Wert der ausgezeichneten Werte von k bzw. l existieren zwei um π phasenverschobene stehende Wellen, die den Bedingungen genügen, eine Sinus- und eine Cosinuswelle:

$$(A) \quad \Psi(x) = 2 \cos(\pi x/a)$$

⁵⁴⁾ Die einzelnen Positionen im reziproken Kristallgitter sind durch reziproke Gittervektoren \mathbf{G} gekennzeichnet. Im Eindimensionalen ist bei einer Gitterkonstante a der Gittervektor $\mathbf{G} = 2\pi n/a$ mit n als ganzer Zahl definiert. Sowohl der Gittervektor \mathbf{G} als auch die Wellenzahl k besitzen die Dimension einer reziproken Länge.

$$(B) \quad \Psi(-) = 2i \sin(\pi x/a)$$

Bei der einen (A) ist das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit genau an den Gitterionen lokalisiert, bei der anderen (B) ist dort das Minimum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bei den Gitterionen herrscht ein niedriges Potential, so daß auf die Elektronenverteilung (A) dort ein niedriges Potential wirkt, wo die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ihr Maximum hat. Bei der Verteilung (B) ist es genau umgekehrt, dadurch unterscheiden sich die Energien der beiden Elektronenverteilungen. Dazwischen sind keine Zustände möglich, so daß (A) die Oberkante eines Bandes und (B) die Unterkante des nächsthöheren Bandes beschreibt. (A) ist gegenüber einer laufenden Welle energetisch abgesenkt, (B) energetisch angehoben.

Innerhalb eines Bandes lassen sich die Elektronen weiter mit laufenden Wellen beschreiben (wie bei dem Modell des freien Elektronengases).

Die Energie der Zustände läßt sich berechnen, indem man für jeden Ort x das Potential mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit multipliziert und anschließend über x integriert. Aus der Differenz der Energien für die Zustände

$$(A) \quad \Psi(+)= \sqrt{2} \cos \pi x/a$$

und

$$(B) \quad \Psi(-)= \sqrt{2} \sin \pi x/a$$

ergibt sich die Größe der Bandlücke.

Nimmt man einen cosinusförmigen Potentialverlauf

$$U(x) = U \cos 2\pi x/a$$

an, so ist die Bandlücke E_g gleich der Amplitude des Kristallpotentials:

$$\begin{aligned} E_g &= \int_0^a dx U(x) [|\Psi(+)|^2 - |\Psi(-)|^2] \\ &= \int_0^a dx U \cos(2\pi x/a) (\cos^2 \pi x/a - \sin^2 \pi x/a) = U \end{aligned}$$

Abb.: Brillouinkurve $E(k)$

Die Konsequenz für das Verhalten der Elektronen in einem äußeren Feld läßt sich aus der Interpretation der Abb. erklären:

Hierzu betrachtet man das Elektron als Wellenpaket mit der Gruppengeschwindigkeit v_g

$$v_g = d\omega/dk$$

Berücksichtigt man die Energiegleichung

$$E = hf = \hbar \omega,$$

so kann man die Elektronengeschwindigkeit ausdrücken als

$$v = (\hbar/\hbar)(dE/dk)$$

Der Faktor dE/dk entspricht genau der Steigung in der Abbildung zur Brillouinkurve. An den Bandgrenzen geht die Steigung auf Null zurück, so daß das Elektron sich dort nicht durch den Kristall bewegen kann, sondern sich wie eine stehende Welle verhält. Innerhalb eines Bandes sind verschiedene Geschwindigkeiten als Funktion der Wellenzahl erlaubt. Ändert sich die Wellenzahl (geht also ein Elektron in einen anderen Zustand über), so ändert sich die Geschwindigkeit. Man kann von Beschleunigungen und Kräften sprechen:

$$F = (\hbar/2\pi) (dk/dt)$$

Wird z.B. einem Elektron durch eine äußere Kraft von $k = 0$ ausgehend Energie zugeführt, so steigt v zunächst proportional zu den erlaubten Werten von k und damit steigt auch die kinetische Energie. In der Nähe von $k = \pi/a$ sinkt dann die Geschwindigkeit bis auf Null ab (kein Energiegewinn mehr trotz verstärkter Kraft!!!). Wird $k = \pi/a$ überschritten, kehrt sich die Geschwindigkeit um. Bei negativen k -Werten ist das $v(k)$ -Diagramm spiegelsymmetrisch.

Abb.: $v = f(k)$

Dieser Energiebereich wird 1. Brillouinsche Zone genannt.

Es existieren darüber noch weitere Brillouinzonen, die erlaubte Energiebereich kennzeichnen. Legt man eine äußere Kraft an, so bewegt sich k und auch die Energie immer innerhalb einer Zone. Der Übergang in eine andere Brillouinzone (oder in eine anderes Band) ist nur dann möglich, wenn durch einen singulären Prozeß (z.B. Photonenabsorption) genügend Energie zugeführt wird, um die Bandlücke zu überspringen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Energie der Elektronen an der Bandgrenze einen konstanten Wert annimmt die Geschwindigkeit der Elektronen dort Null wird.

Man kann eine "effektive Masse" m^* des Elektrons definieren, die dieses abnorme Verhalten widerspiegelt und der Beziehung $F = m \cdot a$ genügt.

Die Kraft ist definiert über

$$dE = F \cdot v \cdot dt \quad \text{oder} \quad F = m a$$

Die Beschleunigung erhält man über

$$a = dv/dt$$

Mit $v = (\hbar/2m) (dE/dk)$ ergibt sich

$$m^* = \hbar^2/4m (d^2E/dk^2) .$$

Die effektive Masse ist besonders groß, wenn die Geschwindigkeit "umkippt", sie also zum Bandrand hin stark abnimmt (vom Betrag her). Sie nimmt im Moment des Umkippens bis auf $m^* = \infty$ zu. Am Bandrand selbst weist sie wieder einen endlichen (Minimal-)Wert auf. Vergleichbar sind für verschiedene Metalle die m^* -Werte für $k = 0$ (Boden der ersten Brillouinzone), sie hängt nur von Gitterparametern ab.

b) Mehrdimensionale Ansätze

Bei einem mehrdimensionalen Problem spielt der Gittertyp eine Rolle. Die Lage und Breite der Bandlücke hängt bei einem dreidimensionalen Problem von den drei Komponenten a_x , a_y und a_z der Gitterkonstanten ab. Handelt es sich um ein Gitter, bei dem diese Komponenten gleich sind, so lassen sich die Ergebnisse des eindimensionalen Modells übertragen. Benutzt man zur Erklärung das Modell mit der Bragg'schen Reflexion, so liegt das auf der Hand. Sind die drei Komponenten verschieden, so bildet jede Richtung ihre eigene Bandlücke aus, die Gesamtbandstruktur kann man sich als Überlagerung vorstellen. Dadurch kann sich die Bandlücke verkleinern.

Bei einem zweidimensionalen Problem kann man sich mögliche Werte der Wellenvektoren k mit Hilfe einer Graphik ganz gut vorstellen:

Abb.: Erste und zweite Brillouinzone bei zweidimensionalen quadratischen Gitter

Alle Zustände des ersten Bandes liegen innerhalb der ersten Zone.

Zusammenfassung

Bei den verschiedenen theoretischen Ansätzen findet man im Prinzip die gleichen Vorgehensweisen wie bei der Behandlung der chemischen Bindung, allerdings ergänzt um ein zeitabhängiges Verfahren, das der Bragg-Reflexion. Betrachtet man zunächst die Verfahren, die auf der Lösung der stationären Schrödingergleichung beruhen, so herrschen Ansätze vor, die MO-Funktionen bilden. Das Bloch-Theorem legt die Forderungen an die Gestalt der Lösungsfunktion fest. Für sehr stark vereinfachte Potentiale wird eine analytische Lösung möglich (Kronig-Penney-Potential), ansonsten ist man auf Näherungsverfahren angewiesen. Zur numerischen Lösung eignen sich besonders gut Linearkombinationen von Grundfunktionen - seien es nun Sinusfunktionen oder die AO-Funktionen der ungestörten Atome (die man sich auch als Summe von Sinusfunktionen vorstellen kann). Ein anderer Weg

unter weitgehender Beibehaltung der ursprünglichen AO-Funktionen ist der von Feynman gezeigte, der mit Austauschtermen arbeitet (eine Analogie in Theorie der chemischen Bindung wäre die VB-Methode).

Mit allen Methoden kann die Elektronendichte und die Energie der verschiedenen Zustände ermittelt werden. Mit dem Ansatz, der die Bragg-Reflexion benutzt, können räumlich variierende Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Zustände innerhalb eines Bandes nur für die Zustände an der Bandkante angegeben werden, weil nur diese Zustände durch stehende Wellen charakterisiert sind. Da alle anderen Zustände als laufende Elektronenwellen interpretiert werden, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Leitungselektronen hier für jeden Punkt des Gitters gleich.

4.2. Zwei einfache eindimensionale Potentialtopfmodelle für Metalle

Für Metalle ist das Modell des freien Elektronengases leistungsfähig und weit verbreitet für die Erklärungen von Metalleigenschaften. Das gilt sowohl für den schulischen Bereich (z.B. Dorn / Bader 1986, 8 f.) als auch für Hochschullehrbücher (z.B. Kittel 1989, 159 ff.). Jedoch können nicht alle Metalleigenschaften zufriedenstellend damit erklärt werden. Um die Leistungsfähigkeit des Modellansatzes, der mit einem strukturierten Potentialtopf arbeitet, gegen die Leistungsfähigkeit des Modellansatzes zum freien Elektronengas abzugrenzen, werden im folgenden zunächst alle zu erklärenden Phänomene aufgelistet (5.2.1.). Im Anschluß wird die Modellierung durch ein freies Elektronengas einschließlich der Ergebnisse dargestellt (5.2.2.), die Modellierung von Metallen durch einen strukturierten Potentialtopfansatz wird exemplarisch für die Metalle der ersten Hauptgruppe vorgenommen (5.2.3). Zum Schluß werden die Ergebnisse der Modellierung aus 5.2.2. und 5.2.3. zur Erklärung der in 5.2.1. genannten Phänomene benutzt (5.2.4.).

4.2.1. zu erklärende Phänomene

4.2.1.1. Chemische Eigenschaften

Als chemische Kenngröße zur Stabilität eines Stoffes ist die **Bindungsenergie** einzuordnen, die die Energie pro Atom kennzeichnet, um aus dem Festkörper freie Atome zu bilden. Die Alkalimetalle zeichnen sich durch vergleichsweise niedrige Bindungsenergien aus, so daß sie thermodynamisch nicht sehr stabil sind. Zum Vergleich sind in der Tabelle Elemente der zweiten Hauptgruppe und ein Edelmetall aufgeführt (Bindungsenergie nach Kittel 1989, 79; Normalpotentiale nach Atkins 1988, 868).

Element	Bindungsenergie in eV / Atom	Normalpotential in V
Lithium	1,63	-3,05
Natrium	1,113	-2,71

Kalium	0,934	-2,93
Rubidium	0,852	-2,93
Beryllium	3,32	-1,85
Magnesium	1,51	-2,36
Platin	5,84	1,20

Die Bindungsenergie innerhalb der Gruppe der Alkalimetalle nimmt mit steigender Ordnungszahl zu, Elemente der zweiten Hauptgruppe sind stabiler als die der ersten Hauptgruppe.

Als ein Maß für die elektronische Stabilität eines Metalles kann das Reduktionsvermögen angesehen werden, daß die Fähigkeit zur Elektronenabgabe innerhalb eines Redoxsystems kennzeichnet. Die entsprechende Meßgröße ist das Normalpotential, das die Spannung einer elektrochemischen Metall/Metallsalzlösung-Halbzelle gegen eine Wasserstoff/Wasserstoffionen-Halbzelle unter Standardbedingungen angibt. Alkalimetalle zeichnen sich durch ein hohes Reduktionsvermögen aus, was durch das niedrige Normalpotential ausgedrückt wird. Innerhalb der Reihe der Alkalimetalle nimmt das Reduktionsvermögen mit steigender Ordnungszahl zu.

4.2.1.2. Mechanische und thermische Eigenschaften

Mechanische Eigenschaften, die - anschaulich gesprochen - den Widerstand kennzeichnen, den ein Kristall seiner mechanischen Verformung entgegensetzt, korrelieren mit den thermischen Eigenschaften Schmelz- und Siedepunkt, die den Widerstand kennzeichnen, den ein Kristall seiner thermischen Zerstörung entgegensetzt.

a) Schmelztemperatur

Aufgrund der Schmelztemperatur kann man beurteilen, wie anfällig der Kristall gegen thermische Belastung ist. Ein thermisch stabiler Kristall wird eine hohe Schmelztemperatur aufweisen. Die thermische Stabilität nimmt innerhalb der Hauptgruppe ab, Elemente der zweiten Hauptgruppe sind stabiler als die der ersten Hauptgruppe (Daten nach KITTEL 1989, 80).

b) Schmelz- und Verdampfungswärme

Die molare Schmelzwärme gibt an, welche Energie zur Überführung von der festen in die flüssige Phase nötig ist. Sie ist sehr viel kleiner als die Verdampfungswärme, die für den Übergang von der flüssigen zur gasförmigen Phase gilt.

c) Kompressibilität

Als mechanische Kenngröße soll das Kompressionsmodul dienen, das den Widerstand gegen elastische Verformungen durch Druck auf eine Kristallfläche kennzeichnet (Daten nach KITTEL 1989, 81) ⁵⁵:

Element	Kompressionsmodul in N/m ²	Schmelzwärme in kJ/mol	Verdampfungswärme in kJ/mol	Schmelzpunkt in K
Lithium	0,116	2,9	148	453,7
Natrium	0,068	2,6	99	371,0
Kalium	0,032	2,4	79	336,3
Rubidium	0,031	2,2	76	312,6
Beryllium	1,003	12	309	1562
Magnesium	0,354	9	128	922

4.2.1.3. Optische Phänomene

a) Absorption

Metalle absorbieren kontinuierlich über den gesamten infraroten Spektralbereich und meist auch über den gesamten Bereich des sichtbaren Lichtes. Zum Ultravioletten hin werden die Metalle durchsichtig, wobei eine steile Absorptionskante auftritt. Die Lage der Absorptionskante ist für jedes Metall unterschiedlich, einige Metalle werden schon im blauvioletteten Teil des sichtbaren Lichts durchsichtig (Gold, Kupfer).

Einfügen Abbildung (Absorptionsspektrum Ag, Cu (Schulze 357 AbbM21c))

Zu den optischen Phänomenen zählt auch der metallische Glanz einer relativ glatten Metalloberfläche und die schwarze Farbe von Metallpulvern. Dieses drückt sich aus in dem hohen Reflexionsvermögen von Metalloberflächen.

Einfügen Abb. Reflexionsspektrum von Ag, Cu (Schulze 357, Abb. M 21 a)

b) Emission

Die Charakteristik des Emissionsverhalten der Stoffe entspricht weitgehend der Absorption. Emission kann durch Photonen oder Elektronen angeregt werden. Emittiert werden können Photonen oder Elektronen. Bei der Photoemission werden Elektronen durch energiereiche Photonen freigesetzt, bei der Röntgenemission werden Photonen durch energiereiche Elektronen freigesetzt.

Neben der Anwendung des Photoeffekts für elektrische Zwecke kann man diesen Effekt auch zur Grundlage einer spektroskopischen Untersuchungsmethode machen. Setzt man monoenergetische Photonen hoher Energie ein und analysiert die Energie der emittierten

⁵⁵ Das Kompressionsmodul ist eine Kenngröße, die das elastische Verhalten des Stoffes charakterisiert. Sie ist "anschaulicher" als die universellere Kenngröße Elastizitätsmodul

Elektronen, so erhält man ausgeprägte Spektren, aus denen direkt die Energie der Rumpf- und Valenzelektronen des Festkörpers entnommen werden kann. ⁵⁶

Einfügen Abbildung Photoelektronenspektrum Ag (Kittel 1989, 362)

Valenzelektronenspektrum (Silber)

Einfügen Abbildung Photoelektronenspektrum NaCardona 216, Abb 5.8. a. - c.

Rumpfelektronenspektren für die 1s, 2s und 2p-Elektronen des Natriums

- Röntgenemissionsspektren von Metallen auch mit Aufweichung der kurzwelligen Kante bei höherer Temperatur (LB (1962) I./4. S. 772f.)

4.2.1.4 Weitere Phänomene

a) elektrische Austrittsarbeit:

Die Austrittsarbeit W_A gibt an, welche Energie nötig ist, um ein Elektron aus dem Festkörper zu entfernen. Sie kann über den Photoeffekt oder die thermische Emission von Elektronen bestimmt werden. Zu erklären ist sowohl das Auftreten einer bestimmten Grenzfrequenz, oberhalb der erst ein Photoeffekt auftritt als auch die Unterschiede der Austrittsarbeit bei den einzelnen Metallen. Bei den Alkalimetallen nimmt die Austrittsarbeit innerhalb der Hauptgruppe von oben nach unten ab (Daten nach HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS 1975, E 81):

Element	Austrittsarbeit W_A in eV
Lithium	2,42
Natrium	2,28
Cäsium	1,81
Magnesium	3,68

b) **Kontaktspannung:** Beim direkten Kontakt zweier Metalle bildet sich eine Potentialdifferenz aus. Diese Spannung ist z.B. für Elektrodenprozesse wichtig und legt die Richtung des Netto-Elektronenflusses fest.

c) **Elektrische Leitfähigkeit:** Die el. Leitfähigkeit nimmt innerhalb einer Hauptgruppe zu. Elemente der zweiten Hauptgruppe weisen eine höhere Leitfähigkeit auf als die Elemente der ersten Hauptgruppe (Daten nach KITTEL 1989, 179):

⁵⁶ Zur Methode der Photoelektronenspektroskopie s. Ibach / Lüth 1990, 125

d) **thermische Leitfähigkeit:** Interessant ist die weitgehende Parallelität der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Stoffen (nach Hering et. al (1989) Anhang PSE);

Element	el. Leitfähigkeit in 10^5 W/cm	therm. Leitfähigkeit in W/m K
Lithium	1,07	70
Natrium	2,11	135
Kalium	1,39	100
Rubidium	0,80	60
Beryllium	3,08	210
Magnesium	2,33	160

e) **Phänomene der Mikroebene:** Auf der Mikroebene kann ein Festkörper beschrieben werden als ein System mit Elektronen in stationären Zuständen. Die Eigenzustände der Elektronen eines Festkörpers weisen bestimmte Charakteristika in ihren Energieeigenwerten E_n und der Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit y_{2n} auf. Dabei korrelieren makroskopische Stoffeigenschaften mit den Kenngrößen E_n und y_{2n} der Elektronen als Bestandteile des Mikrosystems.

Die Betrachtung sei eingeschränkt auf Reinstoffe, die zu einem perfekten Einkristall kristallisieren. Festkörper mit breiten optischen Absorptionsbanden weisen Energieeigenwerte der Elektronen auf, die bandartig angeordnet sind. Jedes Band besteht aus einer abgezählten Menge von Eigenzuständen, deren Energieeigenwerte sehr dicht zusammenliegen. Es treten Bandlücken auf, also Energiebereiche, in denen kein Eigenzustand zu finden ist. Bei dem gleichen Stoff werden die Bandlücken umso schmaler, je energiereicher die Bänder werden.

Die Zahl der Zustände pro Band hängt nur von der Größe des Systems ab, sie ist identisch mit der Zahl der Kristallbausteine. Bei einem reinen Festkörper treten nur volle, halbvolle oder leere Bänder auf, da jeder Kristallgitterbaustein mit der gleichen Elektronenzahl zur Gesamtelektronenzahl beiträgt und jeder Zustand mit maximal 2 Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden kann. Es gilt das Pauliprinzip.

Untersuchungen zur Elektronendichteverteilung ergeben, daß die Gesamtelektronendichte eines Kristallbausteins als Bestandteil des Festkörpers (z.B. eines Natriumatoms) der des isolierten Bausteins (z.B. eines einzelnen, freien Natriumatoms) ähnelt. Es treten nur leichte Änderungen besonders zwischen zwei Kristallbausteinen auf. So ist beispielsweise die Elektronendichte zwischen zwei Natrium-Atomkernen beim Festkörper Natrium leicht erhöht gegenüber den Werten für das Einzelatom Na.

Die Bindungsenergie pro Kristallbaustein wächst mit der Größe des Systems, damit ist eine Zunahme der Stabilität möglich, solange ein ungestörtes Kristallwachstum erfolgen kann. Die

relative Zunahme der Bindungsenergie ist bei kleinen Systemen am größten, weshalb diese relativ schnell kristallisieren, während große Kristalle nur noch langsam wachsen.

Beeindruckend an den elektronischen Eigenschaften der Festkörper ist, wie sehr die elektronischen Eigenschaften durch ihren kristallinen Aufbau geprägt werden. Jede einzelne Störung im Kristallaufbau (Gitterfehler, Fremdatom) bewirkt, daß ein Zustand auftritt, der sich nicht in die Masse der Bandzustände einordnen läßt. Bei der Dotierung von Halbleitern werden solche Störungen gezielt eingebracht, um neue Eigenzustände außerhalb der Bandstruktur zu erzeugen.

4.2.2. Erstes Modell: einfaches Rechteckpotential mit unendlich hohen Wänden

Soll nur der Einfluß der Systemgröße gezeigt werden, kann man in erster Näherung mit einem einfachen Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden arbeiten. Dieser Potentialtopf ist zur Modellierung eines ungestörten Systems ohne äußere Einwirkungen angemessen, in dem alle interessierenden Elektronen näherungsweise das gleiche Potential erfahren, das zudem räumlich nahezu konstant ist. Um diese Bedingungen zu erfüllen, geht die Modellierung von folgenden Voraussetzungen aus:

- Es werden nur die Valenzelektronen betrachtet), das sind bei den Alkalimetallen ein Elektron pro Atom, also N Elektronen bei N Atomen. Sie können sich frei und ungehindert innerhalb des Metalls bewegen, es aber andererseits nicht verlassen, sofern das Metall keinen elektrischen Kontakt zu einem anderen Leiter hat.
- Alle Elektronen bewegen sich in dem gleichen Potential als freies Elektronengas ohne Störungen. Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Rumpfen (= Gitterionen) bleiben unberücksichtigt ebenso wie Elektron-Elektron-Wechselwirkungen. Die potentielle Energie innerhalb des Metalls wird deshalb als $\text{const.} = 0$ angenommen.
- Für die grundsätzliche Diskussion wird zunächst ein eindimensionales Metall angenommen: Bewegung ist nur innerhalb eines Schlauches der Länge $L = N \cdot a_0$ möglich. Die Grenze in x -Richtung wird durch einen unendlich hohen Potentialwall gesetzt. Eine Quantisierungsbedingung wird nur aus der Länge des Elektronengases gewonnen und nicht aus seiner Breite bzw. Höhe, die relativ klein sind gegen die Längenausdehnung. Eine Erweiterung auf drei Dimensionen ist ohne weiteres möglich.

Das Problem ist analytisch lösbar über den Formalismus für eine stehende Welle in einem homogenen Medium. Die Energieeigenwerte berechnen sich nach der Formel

$$W_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

Im folgenden werden die Energieeigenwerte für eindimensionale Systeme berechnet, die $N = 1$, $N = 4$ sowie $N = 8$ Atome verschiedener Alkalimetalle sowie eines Erdalkalimetalls enthalten sollen. Es werden jeweils N Eigenwerte angegeben.

Element	Atomradius in nm	Energieeigenwert N = 1	E _n für N = 4	n = 1,2,...,N in eV N = 8
Lithium	0,152	n = 1: 4,07	n = 1: 0,25 n = 2: 1,01 n = 3: 2,29 n = 4: 4,07	n = 1: 0,06 n = 2: 0,25 n = 3: 0,57 n = 4: 1,01 n = 5: 1,59 n = 6: 2,29 n = 7: 3,12 n = 8: 4,07
Natrium	0,186	n = 1: 2,72	n = 1: 0,17 n = 2: 0,68 n = 3: 1,53 n = 4: 2,72	n = 1: 0,04 n = 4: 0,68 . n = 8: 2,72
Kalium	0,227	n = 1: 1,82	n = 1: 0,11 n = 2: 0,46 n = 3: 1,03 n = 4: 1,82	n = 1: 0,03 n = 4: 0,46 . n = 8: 1,82
Magnesium	0,160	n = 1: 3,67	n = 1: 0,23 n = 2: 0,92 n = 3: 2,07 n = 4: 3,67	n = 1: 0,06 n = 4: 0,92 . n = 8: 3,67

Bei der Rechnung erhält man ein Band von n Energieeigenwerten, die im niedrigen Bereich dicht beieinander liegen und zu höheren Energien hin weiter voneinander entfernt sind. Bei dem einfachsten eindimensionalen Ansatz wird schon deutlich, daß sich bei makroskopischen Abmessungen eine nahezu kontinuierliche Energieverteilung ergibt, die Elektronen nehmen diskrete Energieeigenwerte an, die aber sehr dicht beieinander liegen.

Aus den Ergebnissen der Rechnung läßt sich die Fermienergie unmittelbar entnehmen. Sie entspricht der Energie des höchsten besetzten Zustandes $n = N/2$ bei $T = 0$ K. Sie ist unabhängig von der Größe des Systems.

$$W_F = \frac{h^2 N^2}{16 m L^2}$$

Man kann eine Grenzbetrachtung anstellen, um diese Energie zu gewinnen: Wird die Kettenlänge L verdoppelt, so verdoppelt sich auch die Zahl der besetzten Zustände n. Der

Quotient N/L und damit auch der Quotient der Quadrate läuft gegen einen Grenzwert. Der Quotient N/L wird als Elektronendichte des eindimensionalen Metalls bezeichnet. Folge: Je höher die Elektronendichte, desto höher die Fermienergie. Oder: Die Fermienergie kann direkt aus der Ladungsträgerkonzentration (über die Zahl der Leitungselektronen pro Kristallbaustein) bestimmt werden.

Für ein reales Metall muß allerdings die ganze Argumentation auf 3 Dimensionen übertragen werden. Wenn es sich um ein isotropes Material handelt, treten viele energetisch entartete Zustände auf. Mit einem kubischen Potentialkasten kann man das Problem analytisch lösen und die Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Energie ermitteln. In Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte kann das Fermienergie für unterschiedliche Metalle bestimmt werden. Aus der Größe der Atome und der Valenzelektronenzahl kann die Fermienergie berechnet werden (s. Kittel 1989, 165 ff.):

$$W_F = \frac{h^2 N^2}{16\pi m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Die berechnete Fermienergie für den ein- und dreidimensionalen Potentialtopf ergibt für die aufgeführten Metalle folgende Werte:

Element	Fermienergie W_F (eindimensional)	Fermienergie W_F (dreidimensional)
Lithium	1,01 eV	4,72 eV
Natrium	0,68 eV	3,23 eV
Kalium	0,46 eV	2,12 eV
Magnesium	3,67 eV	7,13 eV

Die elektronische **Bindungsenergie** läßt sich aus der Energiedifferenz der besetzten Zustände in einem Einzelatom und dem entsprechenden Festkörper berechnen. Nicht berücksichtigt werden alle anderen Terme, wie z.B. die durch die Wechselwirkung zwischen den Kernen bzw. zwischen den Valenzelektronen hervorgerufene Coulombabstoßung. Austauschwechselwirkungen zwischen den Elektronen werden ebenfalls vernachlässigt. Für eine erste Abschätzung der Bindungsenergie ergibt diese Methode akzeptable Ergebnisse (Schulze 1974, 316 ff.).

Bei den Alkalimetallen trägt jedes Atom 1 Elektron zum gemeinsamen Elektronensystem bei. Sind N Atome vorhanden, so füllen die N Elektronen die Energieniveaus bis $n = N/2$ auf (Pauli-Prinzip). Im Atom liegt ein einfach besetzter Grundzustand vor.

Element	Bindungsenergie pro Atom W_B (Modellrechnung für 4 Atome)	Bindungsenergie pro Atom W_B (Modellrechnung für 8 Atome)	Bindungsenergie pro Atom W_B (Tabelle)
Lithium	3,12 eV	3,60 eV	1,63 eV
Natrium	2,30 eV	2,40 eV	1,13 eV
Kalium	1,54 eV	1,60 eV	0,93 eV

Die erste Abwandlung des Potentialtopfs mit unendlich hohen Wänden ist der Potentialtopf mit endlich hohen Wänden, der sowohl ein- als auch dreidimensional prinzipiell analytisch lösbar ist. Jedoch ist das Verfahren aufwendiger, da der exponentielle Abfall der y-Funktion im klassisch verbotenen Bereich hohen Potentials berücksichtigt werden muß. Mit Hilfe der Computersimulation zum eindimensionalen Potentialtopf ist das Problem dagegen genauso einfach lösbar wie der Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden. Bei der Darstellung der Ergebnisse wird hier nur das Natriummodellsystem der Länge $4a$ mit 10 eV hohen Wänden ausgewählt, um einen Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen. Das Modell an sich ermöglicht nur einen geringen Erkenntnisgewinn gegenüber dem einfachen Potentialtopf.

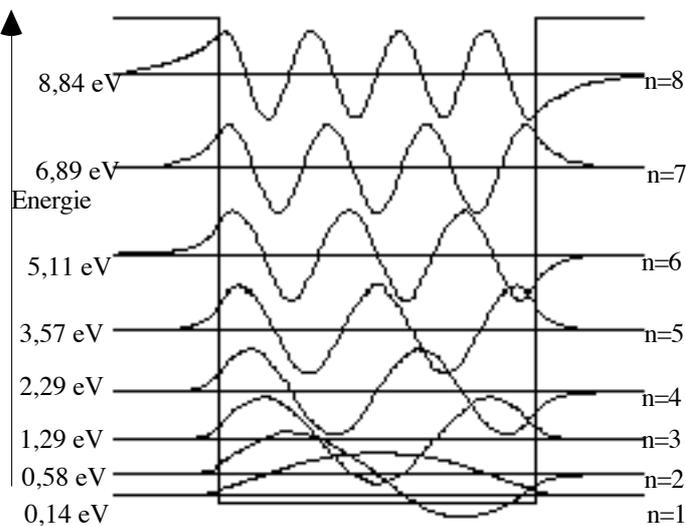


Abb.: Eigenzustände für ein Natriummodellsystem der Länge $4a$ mit 10 eV hohen Wänden und homogenem Potential innerhalb des Systems

Die Eigenzustände liegen energetisch etwas niedriger als bei dem einfachen Potentialtopf, wobei der Energiegewinn zu höheren Zuständen zunimmt. Verbunden ist das mit einer unwesentlichen Zunahme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Systems bei niedrigen Zuständen, die aber zu höheren Zuständen hin zunimmt.

4.2.3. Zweites Modell: Periodisches Rechteckpotential mit endlich hohen Wänden

4.2.3.1. Grundlagen der Modellierung

Die Einflüsse der Gitterionen auf das Potential werden bei der Modellierung durch einen homogenen Potentialtopf (mit unendlich oder endlich hohen Wänden) nicht berücksichtigt. So konnte die unterschiedliche Elektronendichte verschiedener Metalle erfaßt werden und die dicht beieinander liegenden Energieniveaus der Valenzelektronen, also die Existenz von Bändern erlaubter Energien für die Elektronen, die die Zustände bis zum Fermi-niveau besetzen. Das Auftreten mehr oder weniger große verbotene Bereiche in der bandförmigen Verteilung der Energieeigenwerte, das für Kristalle typisch ist, konnte nicht erklärt werden.

Mit dem homogenen Potential wird bei der chemischen Bindung nur der Aspekt des Energiegewinns durch Delokalisierung der Elektronen bei einer Vergrößerung des Systems erfaßt. Der praktisch gegenläufige Einfluß der Gitterionen, die aufgrund ihrer positiven Überschußladung eine Senke für die Elektronendichte darstellen (und die Delokalisierung abschwächen), wird vernachlässigt. Chemische Bindung als ein Phänomen, das aus dem Wechselspiel zwischen Coulombwechselwirkungen und dem Energiegewinn durch größtmögliche Delokalisierung kann mit einem einfachen Potentialtopf, der die Wechselwirkungen zwischen Gitterionen und Valenzelektronen vernachlässigt, nur sehr eingeschränkt erklärt werden.

Mit dem periodischen Potential soll auch versucht werden, einen besseren Vergleich zwischen den Einzelatomen und dem Kristall zu ermöglichen. Dieses betrifft insbesondere die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, deren räumliche Verteilung innerhalb eines Atoms durch den einfachen Potentialtopf nur unbefriedigend erfaßt wird und die die Erklärung der Stabilität von Kristallen verbessern könnte. Mit einem verbesserten Potentialtopf sollten auch die Energieeigenwerte des Systems die Bandstruktur erkennen lassen.

Bei der Modellierung gilt es zu prüfen, ob für einen Einkristall sowohl die typische Bandstruktur als auch die typische periodische Aufenthaltswahrscheinlichkeit wiedergegeben werden. Wenn diese Aspekte durch die Modellierung und die sich daran anschließende Simulation richtig erfaßt werden, können die Ergebnisse sowohl die Bandstruktur und die darauf beruhenden elektrischen und optischen Eigenschaften erklären als auch die Phänomene, die auf der Veränderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit gegenüber dem Einzelatom beruhen.

Trennung in Gerüst und Valenzelektronen

In dem Gesamtkonzept der Quantenmechanik gebundener Elektronen läßt sich der kristalline Festkörper als ein System von mittlerer Größenordnung einordnen, der zudem noch eine bestimmte Ordnung aufweist. Die zentrale Fragestellung ist, wie sich Elektronen in diesem System verhalten. Beim Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden wurde nur der Einfluß der

Größe des Systems untersucht, wobei deutlich wurde, daß die Diskretisierung der Zustände mit abnehmender Größe des Systems immer deutlicher zutage tritt, weil die einzelnen, benachbarten Zustände sich immer stärker unterscheiden.

Die Ordnung eines etwas größeren Systems ist ein neuer Gesichtspunkt, der Einfluß der Ordnung auf das Quantensystem ist separat von dem Einfluß der Systemgröße zu betrachten. Verglichen mit der eher chemisch orientierten Sichtweise eines Festkörpers als einem geordneten System miteinander wechselwirkender, individueller Teilchen (Atom-, Ionen- oder Molekülkristall), soll in dieser Betrachtungsweise das Gerüst im Hintergrund stehen, das Verhalten der Valenzelektronen im Vordergrund. Die Ionen strukturieren lediglich den Raum, in dem sich die Elektronen aufhalten.

Prinzipiell gehören alle Elektronen dem Gesamtkristall an. Aus den Ergebnissen von spektroskopischen Messungen läßt sich allerdings schlußfolgern, daß die niederenergetischeren Elektronen, die erst durch sehr hochenergetische Photonen anregbar sind, sehr stark entartete Energieeigenwerte aufweisen, während bei den energiereichsten Elektronen die Entartung weitgehend aufgehoben ist, die Eigenwerte die bekannte Bandstruktur zeigen. Zudem sind die Zustände mit den entarteten Energieeigenwerten durch eine relativ breite Energielücke von den Bandzuständen getrennt.

Abb.:Energieniveauschema von Natrium-Metall (Schulze 1974, 308)

Die Abstände zwischen den einzelnen Energieeigenwerte der niederenergetischen Zustände weichen kaum von den gemessenen Energiedifferenzen bei Einzelatomen ab. Die Ergebnisse lassen sich zufriedenstellend interpretieren, wenn man annimmt, daß die niederenergetischeren Elektronen kaum dem Einfluß des benachbarten Atomkerns spüren und daher jeweils einem einzelnen Atomkern zugeordnet werden können. Das Potential, das auf diese Elektronen wirkt, unterscheidet sich kaum von dem, das sie in Einzelatomen erfahren. Dagegen unterscheiden sich die Eigenzustände der energiereichsten Elektronen, also der Valenzelektronen, relativ stark von denen der Einzelatome. Für diese Elektronen muß der Einfluß des Gesamtkristalls berücksichtigt werden. Das Potential, das die Valenzelektronen erfahren, unterscheidet sich relativ stärker von dem in Einzelatomen wirkenden Potential. Die auf den ersten Blick willkürlich scheinende Unterscheidung in innere Elektronen und Valenzelektronen läßt sich durch spektroskopische Messungen rechtfertigen. Natürlich gehören im Prinzip auch die inneren Elektronen zum Gesamtkristall, jedoch ist das Band der Energieeigenwerte vergleichbarer Elektronen im Potential vergleichbarer Kerne so schmal, daß in guter Näherung eine vollständige Entartung angenommen werden kann (Bube 1981, 86).

Durch die Trennung hat man nicht nur erreicht, daß die Zahl der zu untersuchenden Elektronen drastisch reduziert wird. In guter Näherung kann auch davon ausgegangen werden, daß alle interessierenden Elektronen - die Valenzelektronen - den gleichen Einflüssen durch

das Potential des Gitters und des Restes der Valenzelektronen unterliegen. Dieses folgt aus Überlegungen zur Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der einzelnen Elektronen. Die Valenzelektronen sind sehr stark delokalisiert, sie haben keine bevorzugte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem eingeschränkten Bereich des Festkörpers, so daß sich bei Entfernung eines jeden, einzelnen Elektrons die Gesamtladungsverteilung vergleichbar ändert. Aufgrund dieser Voraussetzungen kann der Metallkristall mit seiner sehr großen Elektronenzahl mit einem Einelektronenansatz, wie es der Potentialtopfansatz ist, modelliert werden.

Einfluß des Kristallgitters

Der ideal kristalline Festkörper zeichnet sich durch eine strenge Periodizität in der Anordnung der Gitterionen aus, die nur durch thermische Einflüsse abgemildert wird. Diese Periodizität soll bei der Modellierung durch einen Potentialtopf berücksichtigt werden. Der Potentialverlauf entlang einer ausgewählten Kristallachse zeigt niedrige Werte in der Nähe der Kerne und Maxima zwischen den einzelnen Ionen.

Abb. Potentialverlauf in einem idealen, linearen Gitter. Die Punkte stellen die Atomrümpfe dar. (Abb. aus: Ibach / Lüth 1989, 111)

Eindimensionale Modellierung

Der Festkörper wird der Einfachheit halber durch ein eindimensionales Potential modelliert. Die Aussagen über den Vergleich des eindimensionalen und dreidimensionalen Modells, die bei dem einfachen Kastenpotential getroffen wurden, werden im Analogieschluß auf das Modell mit einem periodischen Kastenpotential übertragen. Das eindimensionale Potential wird derart modelliert, daß es ein Schnittbild entlang einer ausgewählten Achse des Kristalls darstellt. Der Potentialverlauf wird stark vereinfacht, soll aber auf realistischen Annahmen beruhen. Mit dem stark vereinfachten Modell ist von vornherein keine große Erwartung an die Genauigkeit der erzielten Ergebnisse verbunden. Alle Energieeigenwerte enthalten nur die x-Komponente Energie, während die y- und z-Komponenten nicht berücksichtigt werden. Für die Erklärung von Eigenschaften sind aber oft nur die Übergänge zwischen Zuständen interessant, die auch einer eindimensionalen Modellierung zugänglich sind. Die Aussagen dieses vereinfachten Modells hinsichtlich der Energieeigenwerte und Eigenfunktionen der Valenzelektronen werden hinterher mit den empirischen Daten verglichen. Es wird sich zeigen, daß die Ergebnisse qualitativ richtig sind und die Zahlenwerte die richtige Größenordnung aufweisen. Modelle

verschiedener Metalle sollen zum Vergleich der Eigenschaften der Metalle herangezogen werden, um die Beschreibung und Erklärung der Tendenzen zu ermöglichen.

Mit der eindimensionalen Modellierung sollen Aussagen über die relative Energie und Verteilung der Valenzelektronen entlang der x-Achse des Kristalls in Abhängigkeit von der Quantenzahl n_x gewonnen werden. Dazu wird beispielsweise aus einem würfelförmigen Kristallit mit N^3 Atomen und $Z \cdot N^3$ Valenzelektronen eine lineare Kette von N Atomen mit $Z \cdot N$ Valenzelektronen herausgegriffen, die sich entlang der x-Achse erstreckt. Damit ist gewährleistet, daß die Zahl der Valenzelektronen einem ganzzahligen Vielfachen der Zahl der Kristallbausteine entspricht, wie es für Festkörper mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung typisch ist. Dieses ist eine Voraussetzung dafür, daß die Ergebnisse der Modellierung auf dreidimensionale Systeme anwendbar sind: Kristalline Festkörper zeichnen sich nicht nur dadurch aus, daß die Zahl der Kristallbausteine und die Zahl der Valenzelektronen gekoppelt sind, auch die Zahl der Bandzustände ist dadurch bestimmt.

Modellierung durch ein Rechteckpotential

Der Festkörper wird durch ein periodisches Potential modelliert. Um die Auswirkungen eines periodischen Potentials überhaupt auf die Eigenzustände des Systems zu berücksichtigen, soll ein möglichst einfacher Potentialverlauf angenommen werden. Es muß formal lediglich der Bedingung

$$V(x) = V(x+n \cdot a)$$

genügen, wobei a der Abstand zwischen zwei identischen Gitterionen ist. Diese Bedingung wird selbstverständlich von dem Coulombpotential erfüllt, daß die Valenzelektronen im Kristallgitter erfahren (s. Abb. ...). Dieser Potentialverlauf ist analytisch schwer zu beschreiben, er könnte durch eine Fourierreihe von Cosinusfunktionen dargestellt werden. Die Bedingung wird aber auch von einfacheren Potentialen wie dem periodischen Rechteckpotential - in der Festkörperphysik als Kronig-Penney-Potential bekannt - und dem Cosinuspotential erfüllt.

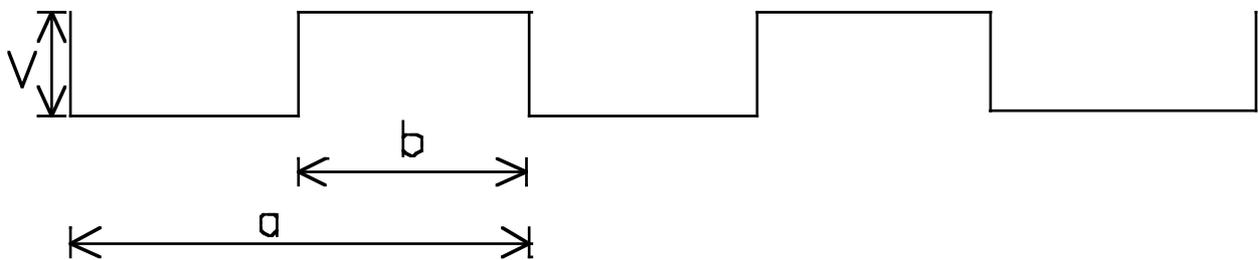


Abb. : Kronig-Penney-Potential mit den Kenndaten V_0 (Höhe der Potentialbarriere), b (Breite der Potentialbarriere) und a (Periodizitätslänge)

Abb.: Cosinuspotential mit den Kenndaten V_0 (Amplitude der Cosinusfunktion) und a (Periodizitätslänge)

Ein Coulombpotential muß auf jeden Fall dann zugrundegelegt werden, wenn die vollständige Information über die möglichen Eigenfunktionen auch im Bereich des Atomrumpfes gewünscht wird. Sowohl das Cosinus- als auch das Rechteckpotential berücksichtigen nicht den starken Potentialabfall im Bereich des Atomrumpfes. Eine Modellierung auf der Basis dieser Potentiale kann deshalb keine Information über die vollständige Knotenstruktur der Eigenfunktionen innerhalb des Atomrumpfes und über richtige Absolutwerte der Energien liefern. Mit beiden Potentialen läßt sich aber berücksichtigen, daß ein periodisches Potential mit Maxima in der Bindungsmittle vorliegt. Will man lediglich Informationen über den Verlauf der Eigenfunktionen des Grundzustandes und möglicher angeregter Zustände für die Valenzelektronen außerhalb der Atomrümpfe und über die relative energetische Lage der zugehörigen Eigenwerte, so kommt es darauf an, den Potentialverlauf außerhalb des Atomrumpfes bzw. am Rand des Atomrumpfes angemessen zu erfassen.

Bei den Metallen ändert sich das Potential außerhalb des Atomrumpfes kaum, während es innerhalb des Rumpfes stark abfällt. Dieses kann in der Modellierung durch ein konstantes Potential außerhalb des Atomrumpfes berücksichtigt werden. Unter Verzicht auf mögliche Vorhersagen über die richtige Knotenstruktur im Bereich des Atomrumpfes wird für diesen Bereich ebenfalls ein konstantes, aber tieferes Potential angenommen. Die Tiefe des Potentialtopfes soll die relative Änderung des Potentialverlaufs am Rande des Atomrumpfes charakterisieren.

Der Potentialverlauf in der periodischen Struktur der Festkörper ist bei der Modellierung durch ein Cosinus- oder Rechteckpotential durch die Periodizitätslänge a und die relative Fläche der Potentialbarriere bzw. des Potentialtopfes gekennzeichnet. Bei einem Rechteckpotential kann die relative Fläche der Potentialbarrieren durch die Parameter Höhe und Breite der Potentialbarriere variiert werden, während beim Cosinuspotential die relative Fläche der Potentialbarriere nur durch die Höhe der Amplitude des Potentials variiert ist. Ein Kennzeichen des Rechteckpotentials ist die fehlende Stetigkeit, die vor allem für eine analytische Behandlung problematisch ist. Für die numerische Behandlung ist die mangelnde Stetigkeit kein gravierendes Problem, da immer die Änderung des Potentials in einem bestimmten Intervall untersucht wird.

Für die Modellierung eines Festkörpers durch ein eindimensionales, periodisches Potential und die anschließende numerische Bearbeitung des Problems wird dem Rechteckpotential der Vorzug gegenüber dem Cosinuspotential gegeben, da nicht nur das Kennzeichen des homogenen Potentials außerhalb der Atomrümpfe im Vordergrund steht, sondern auch die Variabilität bei der Modellierung größer ist und die Stetigkeitsprobleme für die Praxis von untergeordneter Bedeutung sind.

Bei der großen Zahl der Valenzelektronen in einem Metallkristallit kann in guter Näherung für alle das gleiche Potential angenommen werden. Diese Valenzelektronen erfahren in der Nähe der Kerne ein niedrigeres Potential als in Zwischengitterpositionen (s. Coulombpotential). In der Modellierung durch ein Rechteckpotential wird dies durch einen "Potentialtopf" der Breite a - b für den Bereich des Atomrumpfes und durch eine Potentialbarriere der Breite b für den Bereich außerhalb des Atomrumpfes berücksichtigt (s. Abb....).

Für dieses Potential werden mit dem dargestellten numerischen Verfahren (s. Abschnitt B 1.2.) Eigenzustände der zugehörigen stationären Schrödingergleichung gesucht, deren Eigenfunktion und Energieeigenwert angegeben wird.

4.2.3.2. Zur Bestimmung der Modellparameter aus empirischen Daten

Für die Modellierung muß der Potentialverlauf für das n -te Valenzelektron, der durch das Ionengitter und die $n-1$ Valenzelektronen entlang einer Kristallachse bewirkt wird, beschrieben werden. Der Potentialverlauf in einem Kristall ist analytisch schwer zu beschreiben, da es sich um die Überlagerung von Coulombpotentialen (verursacht durch die Punktladungen der Kerne) und den Potentialen der ausgedehnten Ladungsverteilungen der Elektronen handelt. Er kann zwar prinzipiell einfach durch die Aufaddierung aller Einzelpotentiale ermittelt werden, wenn die Ladungsverteilung bekannt ist. Dem stehen aber aufgrund der Größe des Systems erhebliche Schwierigkeiten bei der Umsetzung entgegen.

Die Gewinnung des Potentialverlaufs sollte für Schüler durchschaubar sein und nach Möglichkeit mit den Vorkenntnissen aus der klassischen Physik von ihnen selbst zu leisten sein. Durch die Trennung des Mikrosystems in Gerüst und Valenzelektronen liegt es nahe, den Potentialverlauf auf der Basis der Ladungsverteilung des Gitters abzuschätzen. Da bei Alkalimetallatomen die Kernladung außerhalb des Atomrumpfs weitgehend abgeschirmt ist durch die Rumpfelektronen, kann der Atomrumpf wie eine geladene Kugel behandelt werden, deren Potential für den Bereich außerhalb des Atomrumpfs mit einfachen elektrostatischen Überlegungen zu ermitteln ist. Eine grobe Abschätzung des Potentialverlaufs mit elektrostatischen Überlegungen wird der Vorzug zu geben sein gegenüber einer Abschätzung, die sich nur vom Ergebnis her rechtfertigen läßt und die Schülern eher wie "Zauberei" vorkommen muß.

Die kennzeichnenden Größen sind die Periodizitätslänge a , die Tiefe des Potentialtopfes a - b und die Tiefe des Potentialtopfes V_0 . Diese Größen sollen nach Möglichkeit auf der Basis von atomaren oder kristallinen Kenngrößen abgeschätzt werden. Dabei wird im Zweifelsfall der groben Abschätzung auf der Basis gebräuchlicher Kenngrößen der Vorzug gegenüber einer rechnerischen Ermittlung der Kenngrößen gegeben werden.

Am einfachsten ist die Abschätzung der **Periodizitätslänge a**, die dem Abstand zweier identischer Atomkerne in einer definierten Achsenrichtung im Kristallgitter entspricht, diese Größe ist kristallographisch durch Röntgenbeugung gut bestimmbar. Der Abstand variiert allerdings je nach Kristallgittertyp, der Gittertyp muß bekannt sein. Für reine Metalle ist die Periodizitätslänge a identisch mit dem Atomdurchmesser für das elementare Metall.

Wesentlich für die Bestimmung der **Breite des Potentialtopfes a-b** ist, daß sich das Potential innerhalb des Atomrumpfes wesentlich von dem außerhalb des Rumpfes unterscheidet. Als Breite des Potentialtopfes wird der Durchmesser des Atomrumpfes angenommen. Bei einem Alkalimetall sind die Atomrümpfe einfach positive Ionen, deshalb wird der Durchmesser des Atomrumpfes mit dem Ionendurchmesser gleichgesetzt. Die Größe der Ionen ist allerdings nicht unmittelbar durch kristallographische Messungen bestimmbar, da Natriumionen alleine kein Gitter bilden können - es gibt keine dichteste Packung allein von Natriumionen. Sie sind durch indirekte Messungen näherungsweise bestimmbar, indem man z.B. die kristallographischen Daten verschiedener natriumhaltiger Salze untereinander und mit denen anderer Salze vergleicht. Auch die Interpretation von Röntgenbeugungsaufnahmen zur Elektronendichtebestimmung liefert Hinweise auf die Größe der Ionen. Allerdings ist die Größe der Ionen keine absolut definierbare und bestimmbare Größe, da Ionen wie alle Systeme mit gebundenen Elektronen keinen "harten" Rand aufweisen, an dem die Elektronendichte schlagartig auf Null zurückgeht. Diese prinzipielle Schwierigkeit wird noch dadurch vergrößert, daß die Ionen immer vergesellschaftet mit anderen Bausteinen (negative Ionen oder Elektronen) Kristalle bilden und man so nie eindeutig entscheiden kann, wo der Raumbedarf des Natriumions aufhört und der des anderen Bausteins beginnt. Auch der Platzbedarf des Natriumions kann sich je nach Art des anderen Bausteins ändern. Aus diesem Grunde findet man in verschiedenen Tabellen unterschiedliche Angaben für Ionenradien, die jeweils in sich konsistent und nach einer Methode bestimmt wurden.⁵⁷ Für die Alkalimetalle wird in der Modellierung zugrundegelegt, daß die Metallionen als Gitterbausteine anzusehen sind und die Valenzelektronen sich innerhalb des Gitters verteilen. Die Größe der Gitterionen wird der Größe der Atomrümpfe gleichgesetzt.

Die Potentialbarriere kennzeichnet den Raum, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Rumpfelektronen vernachlässigbar wird. Nur die Valenzelektronen besitzen dort eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Breite der Potentialbarriere b wird als die Differenz aus Periodizitätslänge des Kristalls a und dem Ionendurchmesser angenommen.

Am schwierigsten ist eine sinnvolle Annahme der Tiefe des **Potentialtopfes V_0** . Sie charakterisiert die Differenz der Potentiale innerhalb und außerhalb des Atomrumpfes. Im Bereich des Rumpfes ähnelt das Potential sehr dem Coulombpotential und verringert sich

⁵⁷ Die Unterschiede betragen durchaus bis zu 5-10% , wie ein Vergleich der Werte von Kittel (1989,104) und Hering (1989, Anhang) zeigt. Für Vergleiche zwischen verschiedenen Elementen ist es deshalb ratsam, sich auf eine Tabelle festzulegen.

somit stark mit abnehmendem r . Dagegen ist das Potential im Bereich außerhalb des Rumpfes annähernd konstant (Kittel 1989, 282). Um verschiedene Metalle zu vergleichen, muß man die Höhe der Potentialbarriere auf vergleichbare Weise bestimmen. Es gibt dazu zwei prinzipiell verschiedene Herangehensweisen: ⁵⁸

- a) Durch eine Näherungsmethode bestimmt man das Potential oder das durchschnittliche Potential an zwei Bezugspunkten innerhalb und außerhalb des Atomrumpfes. Die Tiefe des Potentialtopfes entspricht der Differenz der Potentiale.
- b) Man behandelt die Tiefe des Potentialtopfes als empirischen Parameter, um die Ergebnisse an die Meßwerte anzupassen.

zu a)

Die erste Vorgehensweise hat den Vorteil, daß sie physikalisch besser begründbar ist. Die praktische Umsetzung ist allerdings schwierig. Für die Wahl der Bezugspunkte kann z.B. der Rand des Atomrumpfes (= Ionenradius) für das Potential innerhalb der Potentialsenke und die Mitte zwischen zwei Atomkernen (= halbe Periodenlänge) für das Potential innerhalb der Potentialbarriere herangezogen werden. Während der zweite Bezugspunkt relativ unproblematisch wegen des annähernd konstanten Potentials außerhalb des Atomrumpfes ist, ist der erste Bezugspunkt außerordentlich problematisch wegen der starken Ortsabhängigkeit des Potentials innerhalb des Rumpfes - jeder andere Bezugspunkt wäre es aber auch!

Für eine erste, grobe Abschätzung kann das Potential eines eindimensionalen Gitters berechnet werden, das nur durch die Rumpffionen hervorgerufen wird. Bei freien Atomen entspricht der Potentialverlauf für Valenzelektronen bei großen Radien dem eines Wasserstoffatoms mit $Z = 1$, da die Rumpfelektronen die Kernladung abschirmen (Mayer-Kuckuk 1977, 168.). Die Zahl der zu berücksichtigenden Ionen kann variiert werden, für eine erste grobe Abschätzung des Potentialverlaufs zwischen zwei Gitterionen wird man sich auf die unmittelbar benachbarten Ionen beschränken. Diese rein elektrostatisch durchzuführende Abschätzung des Potentialverlaufs eines Systems von Punktladungen ist relativ einfach möglich und gibt einen Hinweis auf die Größenordnung der Potentialdifferenzen. Dabei wird berücksichtigt, daß die Potentialdifferenzen innerhalb eines Gitters, das nur aus einer Sorte von Gitterionen besteht, umso höher sein werden, je geringer der Abstand der Gitterionen ist. Da höher geladene Rumpffionen - z.B. bei den Erdalkalimetallen - stets auch mit einem geringeren Atomradius und einem vergleichsweise noch geringeren Ionenradius verbunden sind, kann der Einfluß der Rumpfladung durch die Wahl der Bezugspunkte berücksichtigt werden.

⁵⁸ Die beiden unterschiedlichen Herangehensweisen sind der ab-initio-Quantenchemie, die alle Parameter aus der Modellannahme selbst berechnet, und der semiempirischen Quantenchemie, die experimentell abgesicherte, aber nicht aus der Modellannahme heraus begründbare Parameter - wie die Ionisierungsenergie oder Elektronegativität - benutzt, vergleichbar.

zu b)

Die Abschätzung eines Parameters vom Ergebnis her ist zunächst immer unbefriedigend, weil sie nicht aus den Modellannahmen zu begründen ist. Andererseits sind die numerische Quantenchemie und Teile der Festkörperphysik geprägt von semiempirischen Methoden, für die eine Abschätzung der Parameter aufgrund von empirischen Größen charakteristisch ist.

Um einen schnellen Überblick zu erhalten, ist es in der Modellierung von Festkörpern durchaus üblich, zunächst ein Kronig-Penney-Potential anzusetzen und die Fläche der Potentialbarriere z.B. über ihre Höhe so zu optimieren, daß eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Bandlücke erreicht wird. Im Anschluß daran kann eine Berechnung mit selbstkonsistenten Potentialen nach a) erfolgen (Cohen 1980, 12).

Bei einer eindimensionalen Modellierung eines dreidimensionalen Festkörpers ist generell damit zu rechnen, daß die Bandlücke größer und die Bandbreite geringer ausfällt als bei einer dreidimensionalen Modellierung (s. S. ...). Durch eine empirisch begründete Wahl der Höhe der Potentialschwelle könnte dieser Effekt evtl. etwas aufgefangen werden.

Für eine empirische Wahl der Tiefe des Potentialtopfes sollte man folgende Charakteristiken eines abgeschirmten Coulombpotentials beachten:

- Je größer der Radius des Atomrumpfes ist, desto geringer wird die Steigung der Potentialkurve.
- Je höher die Ladung des Atomrumpfes ist, desto größer wird die Steigung der Potentialkurve.

Ein tiefer Potentialtopf tritt dort auf, wo starke Potentialunterschiede auf einer kurzen Distanz auftreten. Nach den oben genannten Charakteristiken des Coulombpotentials wird dies besonders bei kleinen Atomen mit einer hohen Anzahl von Valenzelektronen (und damit hoher Rumpfladung) der Fall sein, während große Atome mit nur einem Valenzelektron durch relativ geringe Potentialunterschiede für den Bereich innerhalb und außerhalb des Atomrumpfes gekennzeichnet sein sollten.

Nun sind genau diese beiden Parameter - Atomvolumen und Zahl der Valenzelektronen - notwendig, um mit dem Modell des freien Elektronengases die Fermienergie W_F (als Energie des obersten besetzten Zustandes) zu bestimmen (s. Abschnitt B. 5.2.2.). Die Fermienergie ist besonders gering für Kristalle mit einer geringen Valenzelektronendichte. Als tabellarisch erfaßte und leicht berechenbare Größe kann sie zur relativen Abstufung der Höhe der Potentialschwelle für verschiedene Kristalle dienen, da sie genau in der Weise von den atomaren Kenndaten abhängt wie die räumliche Änderung des Coulombpotentials eines Atomrumpfes innerhalb eines Kristalls.

Als ein Ansatz für den Betrag der Höhe der Potentialschwelle bei Kristallen, die nur aus einem Element gebildet werden, kann die Näherung von

$$V_0 = \text{Fehler!} W_F$$

angenommen werden, wie sie sich bei den sogenannten Pseudopotentialen bewährt hat ⁵⁹. Der Faktor $2/3$ kann durchaus geändert werden, wenn er sich als unzulänglich zeigt, da er sich nur bei den anders gearteten Berechnungen auf der Basis von Pseudopotentialen bewährt hat. Die Fermienergie als ein Parameter zur Abschätzung der Höhe der Potentialschwelle ist dadurch begründet, daß sie mit der Steigung des Coulombpotentials zwischen der Grenze des Atomrumpfes und der Mitte zwischen zwei Atomrümpfen korreliert. Die Steigung des Coulombpotentials in diesem Bereich bestimmt die Änderung des Potentials innerhalb einer bestimmten Strecke und damit die Höhe der Potentialstufe.

Bestimmung von V_0 : Wegen der Durchschaubarkeit und für einsichtigeren Begründung der Modellparameter wird die Höhe der Potentialschwelle durch eine Berechnung auf der Basis der Coulombpotentiale von einzelnen Atomrümpfen gewonnen, obwohl die Ergebnisse evtl. etwas schlechter sind als bei der Annahme einer Potentialschwelle in der Höhe von $2/3$ der Fermienergie. Die Argumentation zur Gewinnung von V_0 auf der Basis der Fermienergie ist zwar nachzuvollziehen, bedarf aber einer eher umfangreichen Argumentation, um nicht wie die reinste Willkür und als Griff in die Trickkiste der Physik zu erscheinen. Berechnet man den Potentialverlauf über die Coulombpotentiale von Punktladungen, so kann zwar die Wahl der Bezugspunkte willkürlich erscheinen, bei dem Potentialverlauf ist aber klar, daß nicht alle Einflüsse berücksichtigt werden können, so daß der Charakter einer groben Abschätzung deutlicher wird.

Der Potentialverlauf wird für den Bereich außerhalb des Atomrumpfs durch die Addition der Coulombpotentiale V_1 und V_2 von zwei benachbarten Punktladungen 1 und 2 der Ladung $+1$ und dem Abstand $a = 2r_a$ ermittelt.

⁵⁹ Bei den Pseudopotentialen wird eine viel extremere Näherung gewählt, die die Knotenstruktur der Eigenfunktionen der Valenzelektronen innerhalb des Rumpfes überhaupt nicht berücksichtigt und nur an der Verteilung der Valenzelektronen außerhalb der Atomrümpfe und an guten Energieeigenwerten interessiert ist: Es wird für den Bereich des Rumpfes ein höheres Potential angenommen als außerhalb. In der einfachsten Näherung ist das Potential innerhalb des Rumpfes Null, außerhalb des Rumpfes nimmt es einen Verlauf gemäß $V = -Ze/r$ (Rumpfladung: Z) an. Berücksichtigt man noch die Abschirmung des Potentials, so nimmt diese Energiefunktion den Grenzwert von $V = -2/3 E_F$ für große Abstände von den Atomkernen an. Die "Umkehrung" der wahren Potentialverhältnisse in einem Kristallgitter ist für Festkörperphysiker, die sich nicht für das Verhalten der Valenzelektronen innerhalb des Rumpfes interessieren, recht nützlich. Sie wissen, zu welchem Zweck diese Umkehrung benutzt wurde, für einen Anfänger ist sie aber - zu Recht - sehr verwirrend, weil sie den klassischen Kenntnissen über das Potential von Ladungsverteilungen total widerspricht. Auch wenn das Pseudopotential bessere Ergebnisse liefert als eine Potentialfunktion mit Minima an den Kernen, ist die Verwendung dieser Pseudopotentiale keine Alternative.



Für den Bereich zwischen den beiden Punktladungen im Abstand $2r_a$ erhält man $V(r)$ durch die Addition der Colombpotentiale V_1 und V_2 :

$$V_1(r) = \text{Fehler!}$$

$$V_2(r) = \text{Fehler!}$$

$$V(r) = V_1 + V_2 = \text{Fehler!} \text{ für } r_i < r < 2r_a - r_i$$

Es wird das Potential V_i und V_a an zwei Bezugspunkten r_i und r_a berechnet. Das Potential V_i wird für das Innere des Atomrumpfs als konstant angesetzt und stellt den Nullpunkt dar. Die Differenz $V_a - V_i$ dient zur Modellierung des Potentialwalls zwischen den Atomrümpfen, dessen Höhe durch

$$V_0 = 1/2(V_a - V_i)$$

angenähert wird.⁶⁰

Abb.: Zur Berechnung der Höhe der Potentialschwelle

⁶⁰ Mit dem Abschneiden des Potentials innerhalb des Atomrumpfs wird erreicht, daß alle Grundzustände bei der Modellierung verschiedener Alkalimetalle den 1s-Zuständen ähneln und die Knotenstruktur innerhalb des Rumpfes vernachlässigt wird. Mit dem Wert von $V_0 = 1/2 V_{\max}$ soll die Fläche der Rechteckpotentialbarriere der überlagerten Coulombpotentiale angenähert werden. Die Größe der entstehenden Bandlücke bei einem Rechteckpotential ist nur von der relativen Fläche der Potentialbarriere abhängig (Kittel 1989, 200ff.)

Tiefe des Potentialtopfes V:

Die Tiefe des Potentialtopfes wird für alle Modellierungen einheitlich mit 10 eV angesetzt. Die Abschätzung der Tiefe des Potentialtopfes auf der Basis von Coulombpotentialen der einzelnen Atomkerne erscheint zwar relativ einfach. Die Fehler durch eine Vernachlässigung der Coulombabstoßung durch die Valenzelektronen sowie der Coulombanziehung durch die anderen Atomkerne würde an der Grenzfläche aber zu größeren Fehlern führen als bei der Potentialberechnung zur Ermittlung der Höhe der Potentialschwelle. Zur Berechnung der Wandhöhe müssen Absolutwerte des Potentials berechnet werden, die mit stärkeren Fehlern behaftet sind als die Potentialdifferenzen, die man zur Ermittlung der Höhe der Potentialschwellen benötigt. Da die Höhe des Potentialtopfes insgesamt für das Problem der Festkörper eher beiläufig ist, wird seine Höhe einheitlich auf 10 eV festgelegt.

Parameter bei der Modellierung der Alkalimetalle

Es werden nur Hauptgruppenmetalle modelliert, bei denen alle Valenzelektronen zur äußeren Schale gehören - die Valenzelektronen weisen von allen Elektronen des Atoms die höchste Hauptquantenzahl auf. Diese Einschränkung erscheint sinnvoll, da so die klare Trennung von Atomrumpf und Valenzelektronen bei der Modellierung gut gerechtfertigt ist. Übergangsmetalle sind dadurch charakterisiert, daß d-Elektronen der vorletzten Schale auch Valenzelektronen bilden, so daß die Zuordnung von Elektronen zum Rumpf nicht mehr so eindeutig möglich ist wie bei den Hauptgruppenelementen. Damit wird die Modellierung des Potentialverlaufs in einem Kristall mit einem Rechteckpotential problematischer. Die Charakteristika können auch an Hauptgruppenmetallen gezeigt werden, so daß ohne weiteres auf die Nebengruppenmetalle verzichtet werden kann. Als Modellbeispiel für ein typisches Metall soll Natrium dienen. Andere Alkalimetalle und Erdalkalimetalle werden zum Vergleich herangezogen.

Natrium liegt als Kristall im kubisch raumzentrierten Gitter (Koordinationszahl 8) vor wie die anderen Alkalimetalle auch. Die eindimensionale Modellierung erfolgt entlang einer Achse mit niedrigstmöglichen Kernabständen.

Für die Modellierung der Hauptgruppenmetalle werden folgende Parameter herangezogen:

- kovalenter Atomradius r_a : Der durchschnittlicher Abstand a zweier Atomkerne entlang einer Achse im Kristallgitter bei Zimmertemperatur entspricht dem Atomdurchmesser $2r_a$, dabei wird der Kovalenzradius zugrundegelegt (Daten nach PSE 1985)

$$a = 2 r_a$$

- Ionenradius r_i : Der Radius des Atomrumpfes wird mit dem Ionenradius gleichgesetzt, wobei der Radius von Ionen mit gleicher Koordinationszahl (hier 6) und der Ladung Z ,

wobei Z der Zahl der Valenzelektronen entspricht (Daten nach PSE 1985), herangezogen wird. Aus dem Wert wird die Breite des Potentialtopfes b nach

$$b = 2 r_i$$

bzw. des Potentialwalls $a-b$ nach

$$a-b = 2r_a - 2r_i$$

bestimmt.

- Das Coulombpotential einer einfach positiven Punktladung für Abstände $r > r_i$:

$$V = \text{Fehler!}$$

Damit ergeben sich die folgenden Parameter für die Alkalimetalle und Magnesium:

Metall	r_a in nm	a in nm	r_i in nm	b in nm
Lithium	0,152	0,304	0,076	0,152
Natrium	0,186	0,372	0,102	0,168
Cäsium	0,266	0,532	0,167	0,198
Magnesium	0,160	0,320	0,072	0,176

a) Ermittlung der Breite b der Potentialsenken und ihres Abstandes a

Metall	V_a in eV	V_i in eV	V_0 in eV
Lithium	18,95	25,26	3,16
Natrium	15,48	19,45	1,98
Cäsium	10,83	12,30	0,74
Magnesium	18,00	25,81	3,90

b) Ermittlung der Höhe der Potentialschwellen V_0

Um den Vergleich Atom / Festkörper durchführen zu können, werden Simulationen für Systeme der Länge a (ein Atom) sowie $4a$ ("Festkörper" der Länge von 4 Atomdurchmessern mit periodischem Potential) durchgeführt.

4.2.3.4. Darstellung der Modellierung von Natrium

Es werden Natriummodellsysteme verschiedener Größe untersucht. Die Modellsysteme erstrecken sich über einen, zwei und vier Atomdurchmesser (Na1, Na2, Na4), wobei besonders das größte und kleinste System zur Auswertung herangezogen werden. Das Modellsystem Na2 wird nur am Rande berücksichtigt.

- Das Modellpotential

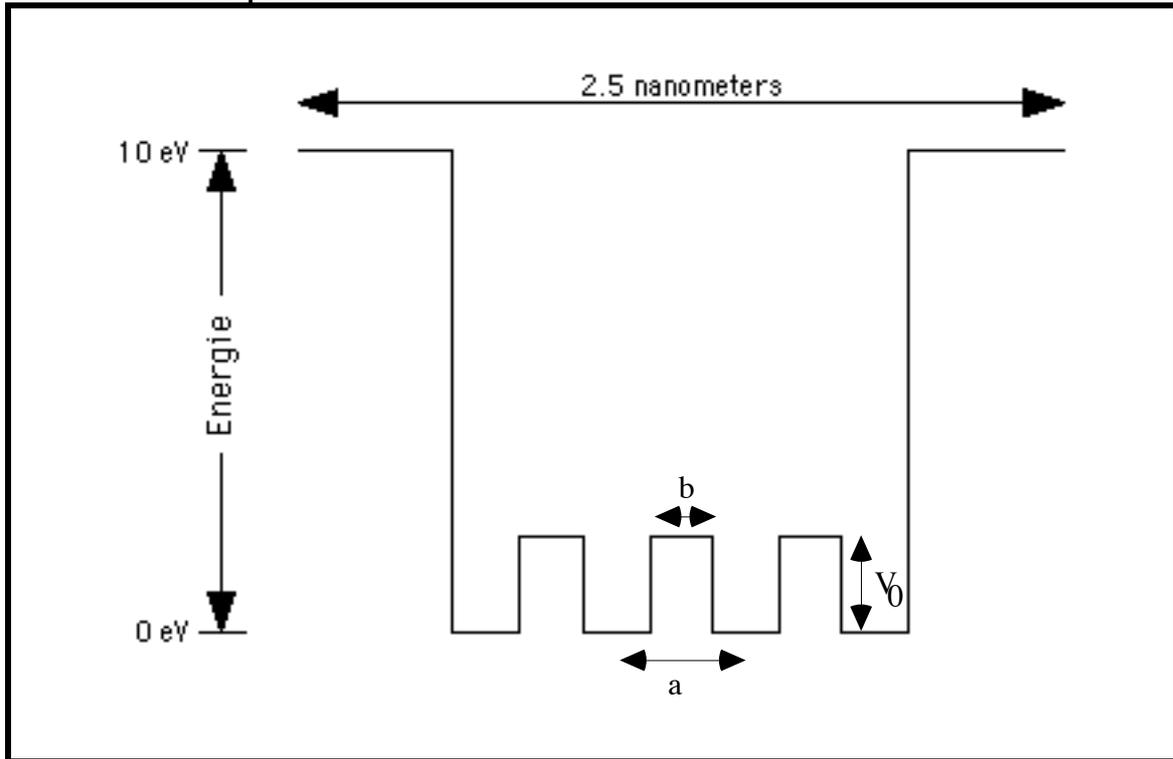


Abb. Modellpotential für ein Natriumsystem der Länge $4a$ (Na_4)⁶¹

Für ein einzelnes Natriumatom wird der Potentialverlauf durch ein Rechteckpotential mit einer Potentialsenke der Tiefe V_0 und der Breite des Ionenradius $r_i = a-b$ angenähert.

⁶¹ Die Modellierung mit dem Rechteckpotential wird mit dem Programm cT auf dem Macintosh durchgeführt. Der Potentialverlauf kann dabei entweder per Hand oder automatisch nach Eingabe der Kenndaten (Potentialtopfbreite, Potentialtopftiefe, Zahl der Potentialbarrieren, Barrierenbreite und -höhe) gezeichnet werden. Die Zahl der Barrieren ist auf 3 begrenzt, die maximale Breite des Systems auf 2 nm, die maximale Potentialtopftiefe auf 10 V. Da ich wegen der besseren Reproduzierbarkeit eine automatische Zeichnung des Potentialtopfes durch das Programm bevorzuge, werden die Ränder des Potentialtopfes der Einfachheit halber ohne weitere Stufen gezeichnet.

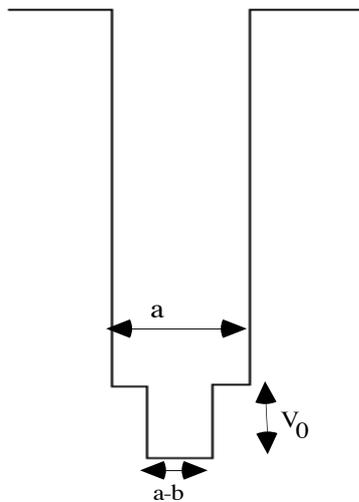


Abb.: Modellpotential für ein einzelnes Natriumatom (Na1)

- Energieeigenwerte und Eigenfunktionen als Ergebnisse der Simulation

Als unmittelbares Ergebnis erhält man Eigenfunktionen und Energieeigenwerte von Zuständen mit den Quantenzahlen $n = 1, 2, 3, \dots$. In den folgenden Abbildungen werden ausgewählte Eigenfunktion mit dem zugehörigen Potentialtopf und der entsprechenden Lage der Energieeigenwerte gezeigt.

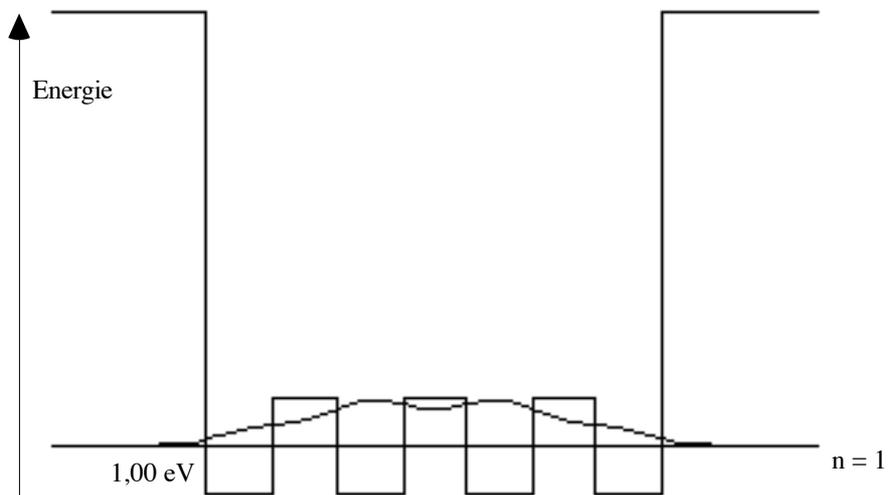


Abb.: Grundzustand ($n=1$) für das Natriummodellsystem Na4

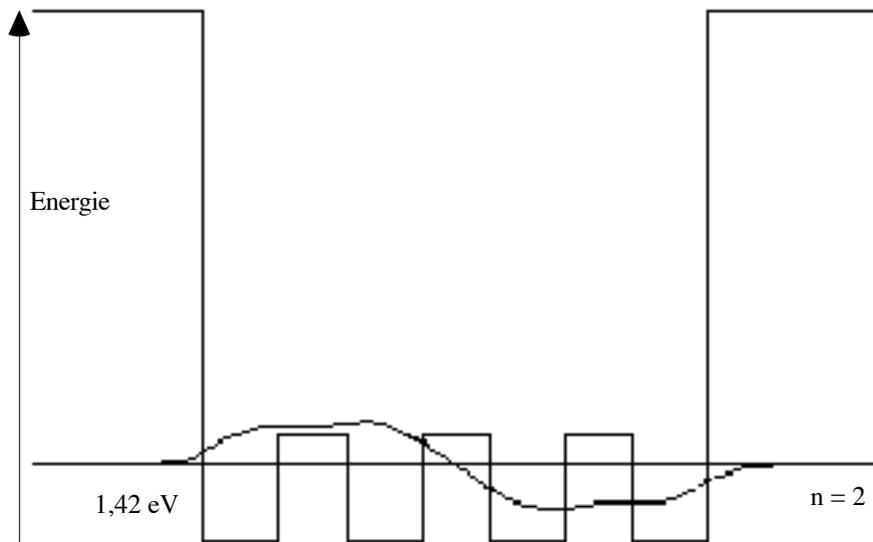


Abb.: Zustand mit $n=2$ für das Natriummodellsystem Na_4

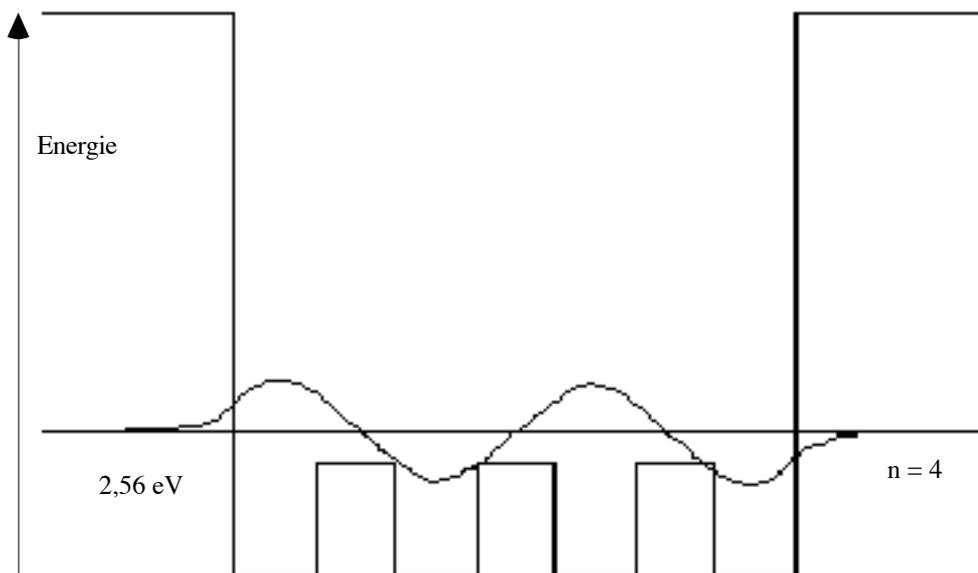


Abb.: Zustand mit $n=4$ für das Natriummodellsystem Na_4

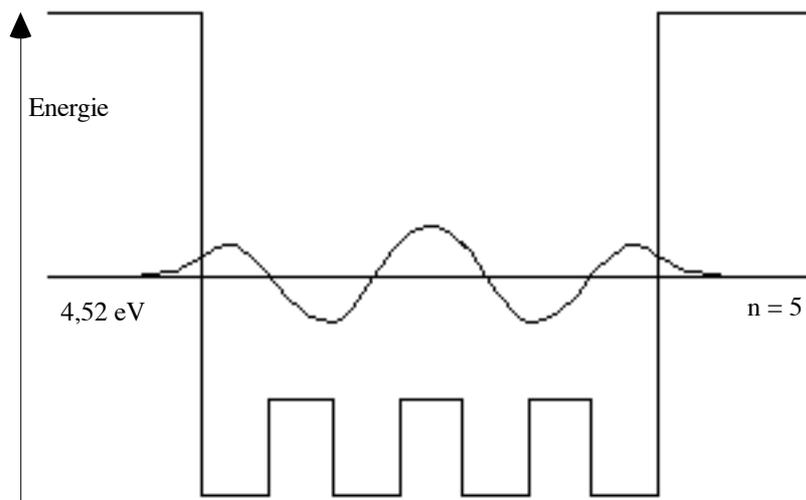


Abb.: Zustand mit $n=5$ für das Natriummodellsystem Na₄

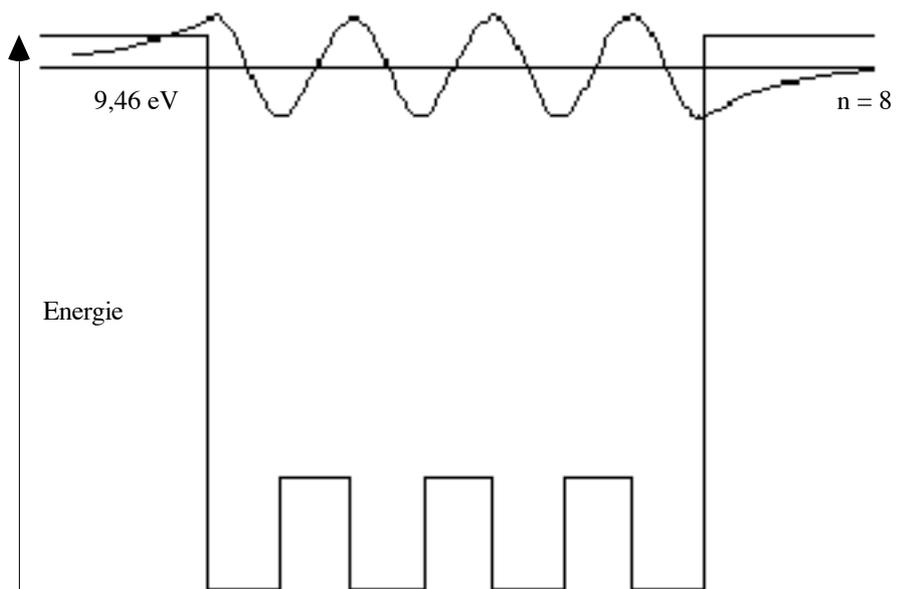


Abb.: Zustand mit $n=8$ für das Natriummodellsystem Na₄

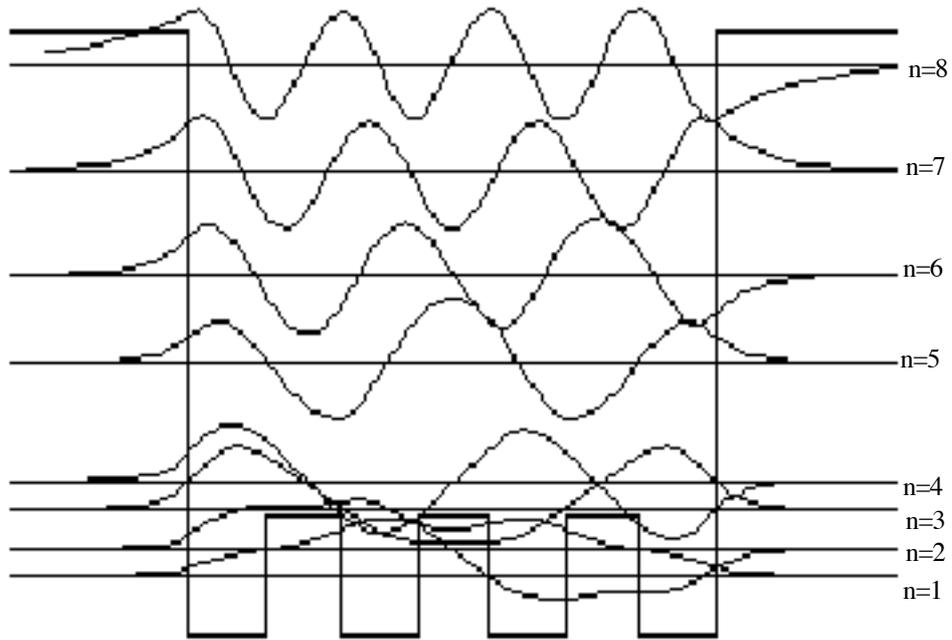


Abb.: Die ersten 8 Eigenfunktionen für das Natriummodellssystem Na4

Zum Vergleich die Eigenfunktionen für ein einzelnes Natriumatom sowie für das Modellssystem Na2 in eindimensionaler Modellierung:

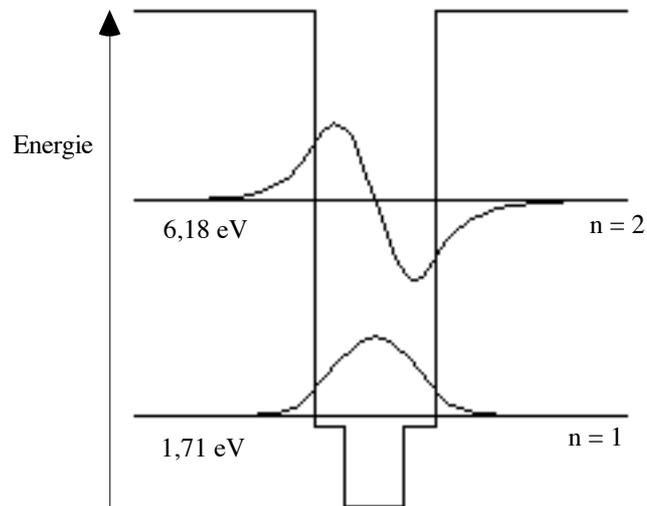


Abb.: die erste Eigenfunktionen für ein einzelnes Natriumatom

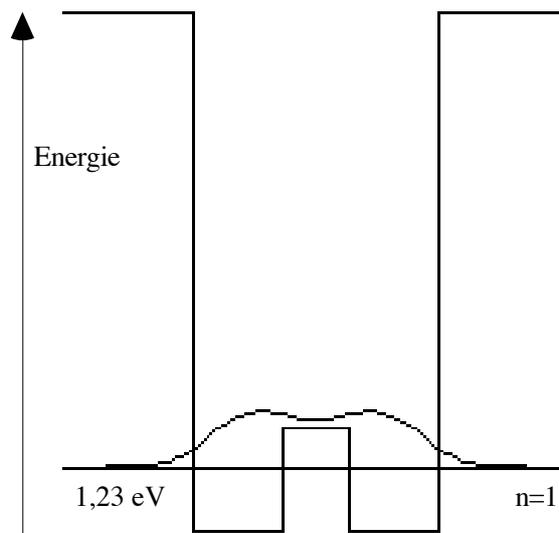


Abb.: Grundzustand $n=1$ für das Natriummodellsystem Na2

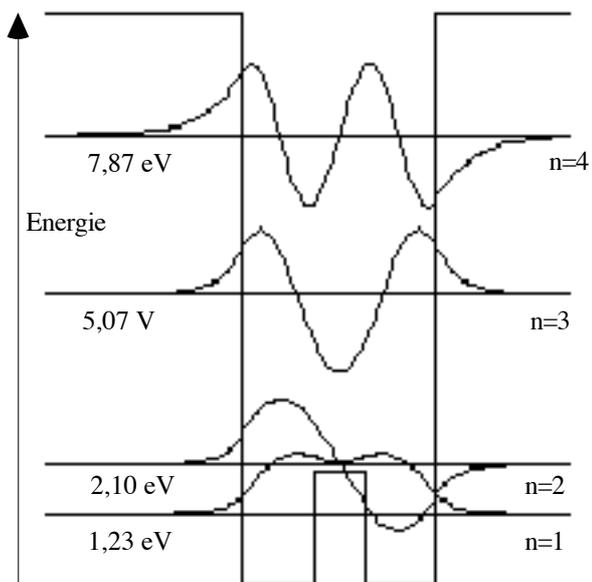


Abb.: Grundzustand $n=1$ für das Natriummodellsystem Na2

Energieeigenwerte von Systemen verschiedener Größe

System	Na1	System	Na2	System	Na4
--------	-----	--------	-----	--------	-----

n=1	1,71 eV	n=1	1,23 eV	n=1	1,00 eV
	6,18 eV	n=2	2,10 eV	n=2	1,42 eV
n=2		6,18 eV	n=3	5,07 eV	n=3
	n=4		7,87 eV	n=4	2,56 eV
				n=5	4,52 eV
				n=6	5,98 eV
				n=7	7,70 eV
				n=8	9,46 eV

Natrium modelliert mit einem periodischen eindimensionalen Potentialtopf - Energien für die einzelnen Zustände in eV

- Interpretation der Ergebnisse

- Kennzeichen der Eigenzustände

Die Eigenzustände werden durch die periodischen Potentialbarrieren sowohl hinsichtlich des Eigenwertes als auch der Eigenfunktionen beeinflusst. Die 2. Ableitung der Eigenfunktion - ihre Krümmung - wird durch die Differenz des Energieeigenwertes W_n und des Potentials $V(x)$ sowie durch den Funktionswert $y(x)$ bestimmt.

$$-\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(W - V(x))\psi(x)$$

In Bereich hohen Potentials $V(x)$ ist die Krümmung demzufolge gering, wenn sowohl der Funktionswert $y(x)$ als auch der Eigenwert W_n gering sind. Liegt das lokale Potential $V(x)$ über dem Energieeigenwert W_n , so wechselt die Krümmung das Vorzeichen, so daß die Eigenfunktion in dem Bereich hohen Potentials exponentiell abfällt. Verglichen mit den Eigenzuständen bei einem Potentialtopf mit homogenem Potential werden die Eigenzustände dann besonders stark gestört, wenn im Bereich einer Potentialstörung $V(x)$ besonders hohe Funktionswerte $y(x)$ auftreten.

Beim Grundzustand $n=1$ des Systems Na4 treten im Bereich hohen Potentials gleichzeitig relativ hohe Funktionswerte $y(x)$ auf, so daß die Krümmung der Eigenfunktion in diesen Bereichen das Vorzeichen wechselt, so daß die Funktionswerte hier gegenüber der ungestörten Eigenfunktion im Potentialtopf mit homogenem Potential abfallen. Der Energieeigenwert ist um 0,86 eV erhöht, weil die Krümmung in den Bereichen des niedrigen Potentials höher ausfallen muß, damit die Eigenfunktion den gleichen Knotenabstand aufweist wie beim Potentialtopf mit homogenem Potential. Für den Zustand $n=2$ gilt im Vergleich mit dem Potentialtopf mit homogenem Potential das entsprechende, die relative Erhöhung des Energieeigenwertes um 0,84 eV fällt kaum geringer aus als beim Zustand $n=1$. Anders verhält es sich beim Zustand $n=4$, der energetisch nur um 0,27 eV erhöht ist. Die Eigenfunktion weist im Bereich der Potentialbarrieren Knoten auf, so daß hier die Krümmung trotz des hohen Potentials kaum beeinflusst wird.

Der Zustand $n=5$ ist wiederum durch sehr hohe Funktionswerte im Bereich der Potentialbarrieren gekennzeichnet, so daß die Krümmung hier relativ stark verringert wird. Da der Eigenwert über dem örtlichen Potential $V(x)$ liegt, wechselt die Krümmung zwar nicht mehr das Vorzeichen, wird aber trotzdem stark beeinflusst. Der Energieeigenwert steigt mit 0,95 eV gegenüber dem Potentialtopf mit homogenem Potential relativ stark an. Über die Zustände $n=6$ und $n=7$ fällt die Energiedifferenz beim Zustand $n=8$ bis auf 0,62 eV ab. Die Eigenfunktion dieses Zustands weist in jeder Potentialbarriere einen Knoten auf, zusätzlich jeweils einen Knoten in der Mitte des Bereichs mit tieferem Potential.

Die Zustände 1 bis 4 weisen eine Gemeinsamkeit auf, die im Fehlen der Knoten in den Bereichen tieferen Potentials besteht. Die Zustände 5 bis 8 weisen dagegen jeweils in jedem Bereich tieferen Potentials immer einen Knoten auf. Die Zustände 4 und 5 sind durch einen ungewöhnlich hohen Energieabstand getrennt. Gegenüber der Modellierung mit einem homogenem Potential ist der Abstand der Eigenwerte um 0,68 eV vergrößert. Die Eigenwerte 1 bis 4 rücken dichter zusammen, sie bilden ein Band. In abgeschwächter Form gilt das auch für die Zustände 5 bis 8, die durch das periodische Potential nicht mehr so stark beeinflusst werden wie die unteren Zustände.

- Erklärungen mit Hilfe der Kenntnis der Eigenzustände

Im ersten Schritt müssen die Zustände der verschiedenen Systeme zugeordnet werden, da für den größten Teil der Auswertung nur die Kenntnis der Energieeigenwerte und Eigenfunktionen der besetzten Zustände von Systemen verschiedener Größe nötig ist. Da pro Atom ein Valenzelektron zur Verfügung steht, ist bei dem System Na1 nur der erste Zustand $n=1$ mit einem Elektron besetzt. Bei dem System Na2 ist der Zustand $n=1$ mit zwei Elektronen, beim System Na4 sind die unteren beiden Zustände mit jeweils zwei Elektronen besetzt. Alle weiteren Zustände sind im Grundzustand unbesetzt.

Bildet man das Quadrat der Eigenfunktion, so erhält man Aussagen über die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den verschiedenen Zuständen. Die besetzten Zustände des Systems Na4 zeichnen sich dadurch aus, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit relativ gleichmäßig verteilt ist mit örtlichen Maxima in der Position der Kerne. Bildet man die Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der besetzten Zustände

$$L(r) = \frac{1}{n} \int_{n=1}^{n=\frac{N}{2}} \psi_n^2(r)$$

so wird es noch deutlicher als bei der Betrachtung der Einzelzustände. Die Ladungsverteilung weist eine erkennbare Periodizität auf. Vergleicht man die besetzten Zustände mit dem Zustand $n=1$ des Systems Na1, so erkennt man, daß die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bezogen auf ein Einzelatom weitgehend unabhängig von der Größe des Systems ist. Allerdings tritt bei vergrößerten Systemen eine erhöhte

Elektronendichte zwischen den Kernen auf. Die besetzten Eigenzustände der Systeme Na₂ und Na₄ liegen energetisch unter dem Zustand n=1 des Einzelatoms.

Bei den unbesetzten Zuständen können zwei Gruppen unterschieden werden. Die Zustände n=3 und n=4 ergeben eine Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich jedes Atoms, die ebenfalls der des Einzelatoms im Zustand n=1 ähnelt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen nimmt verglichen mit den unteren Zuständen und dem Einzelatom ab, die Energieeigenwerte liegen über denen des Einzelatoms. Die Zustände $5 \leq n \leq 8$ weisen sowohl hinsichtlich der Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit als auch der Energieeigenwerte Ähnlichkeit mit dem Zustand n=2 des Einzelatoms auf. Alle diese Zustände weisen mindestens ein Minimum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit pro Atom auf, wobei in der Regel immer ein Minimum im Bereich des Atomrumpfes liegt.

Schon bei der Größe von 4 Atomdurchmessern ist die Entstehung der Bandstruktur bei den Energieeigenwerten erkennbar. Die ersten 4 Zustände sind energetisch weniger voneinander getrennt als der 4. und 5. Zustand, der Abstand der Zustände 5 - 9 untereinander ist wieder geringer. Die Zustände 1 - 4 bilden das erste Band, das halb mit Valenzelektronen besetzt ist, die Zustände 5 - 9 bilden das zweite Band. Die Bandbreite des ersten Bandes ist mit ca. 1,5 eV geringer als die des zweiten Bandes mit ca. 5 eV, die Bandlücke beträgt ca. 2 eV.

Die Zustände in der jeweils unteren Bandhälfte weisen im Bereich zwischen den Atomkernen verglichen mit dem Einzelatom im Mittel eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf, während die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei den Zuständen der jeweils oberen Bandhälfte für diesen Bereich vermindert ist. Beim Natrium sind nur die Zustände der unteren Hälfte des ersten Bandes besetzt, die energetisch durchweg tiefer liegen als der besetzte Zustand im Einzelatom. Je stärker die Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der Atomrumpfe gegenüber einem Einzelatom erhöht ist, desto stärker sinkt auch der entsprechende Energieeigenwert gegenüber dem vergleichbaren Zustand des Einzelatoms ab.

Bei den unbesetzten Zuständen der oberen Bandhälfte geht die Verminderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der Atomrumpfe stets einher mit einer Anhebung des Energieeigenwerts gegenüber dem Einzelatom. Die unbesetzten Zustände des zweiten Bandes können auch wieder in solche der unteren Bandhälfte, die energetisch gegenüber dem Einzelatom bevorzugt sind, und solche der oberen Bandhälfte, die energetisch gegenüber dem Einzelatom benachteiligt sind, unterschieden werden. Die Zustände des zweiten Bandes weisen Minima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der Atomrumpfe auf, was verbunden ist mit hohen Energieeigenwerten.

4.2.4. Erklärung von Phänomenen

4.2.4.1. Chemische Phänomene

Bindungsenergie und chemische Bindung

Um das Phänomen der chemischen Bindung zu erklären, muß man eine Begründung dafür finden, daß der Festkörper oder auch ein Agglomerat aus wenigen Atomen stabiler ist als das einzelne Atom. Die chemische Bindung kann sowohl über die Energie als auch über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit erklärt werden.

Die Modellierung berücksichtigt die elektronische Energie, die sich aus der Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen und dem Kristallgitter ergibt. Wechselwirkungen der Valenzelektronen untereinander und der Kerne werden nicht berücksichtigt, da sich diese Terme bei einem Festkörper mit einer Vielzahl von Kristallbausteinen nahezu ausgleichen dürften. Nach einer Abschätzung von Schulze (Schulze 1974, 317f.) zur Bindungsenergie von Natrium erhält man mit dieser Vorgehensweise bessere Ergebnisse als bei einer Berücksichtigung der elektronischen Wechselwirkungen und der Coulombwechselwirkungen der Kerne, da gerade beim Festkörper aufgrund der großen Zahl der Valenzelektronen eine fast vollständige Abschirmung der positiven Rumpfladungen gegeben ist. Würde man die Coulombabstoßung der positiven Gitterionen berücksichtigen, so müßte für das n-te Valenzelektron als Korrekturterm die Coulombanziehung der Kerne und der n-1 Valenzelektronen aufgenommen werden. Dieser Term ergibt auch schon für diese Näherung unterschiedliche Werte für jedes der n/2 Elektronenpaare. Der Fehler wird insgesamt geringer, wenn auf die Einbeziehung der Coulombwechselwirkungen in dem Festkörper verzichtet wird, da die Coulombanziehung der Kerne und Elektronen einen relativ großen Wert ergibt ebenso wie die Abstoßung der Kerne untereinander. Die beiden Terme mit unterschiedlichem Vorzeichen ergeben zusammen nur eine relativ kleine Summe, so daß bei relativ geringen Fehlern in der Abschätzung der Einzeltermine große Fehler bei der Abschätzung der Gesamtenergie resultieren können, die unter Umständen größer sind als 100 %. Eine Vernachlässigung der Coulombterme ist deshalb gerade beim Festkörper nicht so sehr problematisch.

Die elektronische Bindungsenergie bei der Bildung des Festkörpers aus Einzelatomen erhält man durch die Differenz der elektronischen Energien des Systems Na1 und der größeren Systeme Na2 und Na4. Am aussagekräftigsten ist die elektronische Bindungsenergie pro Atom W_B , da sie unabhängig von der Größe der Systeme den Vergleich der durchschnittlichen Energien der Elektronen in besetzten Zuständen des Festkörpers mit dem des Einzelatoms ermöglicht. Zu ihrer Berechnung bildet man den Durchschnitt der Energieeigenwerte aller Elektronen eines Systems im Grundzustand.

$$\bar{W} = \frac{1}{n} \int_{n=1}^{n=\frac{N}{2}} 2E_n$$

Die Differenz zur Energie des Elektrons im Grundzustand des Atoms ergibt die Bindungsenergie pro Atom. Sie beträgt 0,48 eV/Atom für das System Na₂ und 0,50 eV/Atom für das System Na₄.

Verbunden mit dem Energiegewinn ist eine Zunahme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Bereich außerhalb der Atomrümpfe, die mit dem Auftreten einer chemischen Bindung zwischen den Atomen assoziiert werden kann. Die Zustände der unteren Bandhälfte weisen einen bindenden Charakter auf, was aus den Ergebnissen der Modellierung mit einer Zunahme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der Atomrümpfe und einer Absenkung der Energieeigenwerte erklärt werden kann. Mit der Kenntnis der durchschnittlichen Energien und der Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Valenzelektronen in den besetzten Zuständen können die Kennzeichen der metallischen Bindung erklärt werden. Verbunden mit dem bindenden Charakter der Elektronen im Grundzustand ist ihre zunehmende Delokalisierung; durch die hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomrümpfen kann keine Elektron einem einzelnen Atom zugeordnet werden..

Die im Grundzustand unbesetzten Zustände der oberen Bandhälfte weisen einen antibindenden Charakter auf, was sich sowohl in der Anhebung der Energieeigenwerte gegenüber dem Einzelatom als auch in der Abnahme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich außerhalb der Atomrümpfe zeigt. Auch bei größeren Systemen liegt kein besetzter Zustand eines Systems mit N Atomen energetisch über dem Grundzustand des freien Atoms. Die energetische Lage des höchsten besetzten Zustandes erreicht unabhängig von der Größe des Systems höchstens den Energieeigenwert des Atoms von 1,71 eV, während die durchschnittliche Energie \bar{W} der Valenzelektronen mit zunehmender Systemgröße sinkt. Der relative Energiegewinn ist bei der Vergrößerung des Systems um ein Atom bei geringer Atomanzahl am größten. Je größer das System wird, desto stabiler wird es. Allerdings ist der Gewinn an Stabilität bei der Vergrößerung kleiner Systeme größer als bei der weiteren Vergrößerung ausgedehnter Kristalle. Dadurch wird erklärbar, warum sich bei einem Metall keine stöchiometrisch zusammengesetzten Moleküle bilden, sondern das stete Wachstum der Kristalle thermodynamisch bevorzugt ist.

Vergleich der Ergebnisse mit Modell 1 und Modell 2 mit experimentellen Daten

Bei der Modellierung mit einem einfachen Potentialtopf ohne Berücksichtigung der Periodizität des Potentials (M1) kommt man bei einer hohen Zahl von Atomen zu einer nahezu gleichförmig verteilten Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Mit dem Potentialtopf M2, der die Periodizität berücksichtigt, erhält man eine Ladungsverteilung, die hinsichtlich der Knotenzahl im Einflußbereich jedes Kerns große Ähnlichkeit mit der des Einzelatoms aufweist, jedoch ist die Ladungsdichte zwischen den einzelnen Atomen deutlich erhöht. Je größer das System wird, desto geringer werden die Unterschiede in der Ladungsverteilung zwischen den einzelnen Atomen.

Bei der Modellierung mit einem einfachen Potentialtopf M1 wird der Energiegewinn und die Zunahme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomrümpfen überbetont, die Valenzelektronenverteilung des Festkörpers hat keine Ähnlichkeit mehr mit der des Einzelatoms.

	M1	M2	Literaturwert
System Na ₂	2,04 eV/Atom	0,48 eV/Atom	
System Na ₄	2,30 eV/Atom	0,50 eV/Atom	1,113 eV/Atom (für Na _∞)

Tabelle: ermittelte Bindungsenergien für Natriumsysteme verschiedener Größe mit den beiden Potentialtopfmodellen M1 und M2, zum Vergleich der experimentell ermittelte Literaturwert (Kittel 1989, 79).

Mit beiden eindimensionalen Modellansätzen wird die Größenordnung der Bindungsenergie richtig wiedergegeben, jedoch fällt die Bindungsenergie bei dem Potentialtopf M1 mit unendlich hohen Wänden um den Faktor 2 zu hoch aus, während sie beim Potentialtopf M2 mit periodischen Potential um den Faktor 2 zu klein ausfällt. Bei dem Potentialtopf M1 wird die Delokalisierung der Valenzelektronen in den bindenden Zuständen überbetont, da die Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen und den Gitterionen vernachlässigt wird. Bei dem Modellansatz M2 wird diese Wechselwirkung durch den Potentialverlauf berücksichtigt. Anhand der Ergebnisse von M2 wird deutlich, daß sich die Zugehörigkeit der Valenzelektronen zum Gesamtkristall und eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der Ionen nicht ausschließen, allerdings wird hierdurch der Energiegewinn bei einer Vergrößerung des Systems vermindert.

Erklärung von mechanischen und thermischen Eigenschaften aufgrund der Bindungsenergie

Mit der Bindungsenergie lassen sich Eigenschaften erklären, die mit der Zerstörung oder Störung des Kristalls zusammen hängen. Dabei kann das Kristallgitter komplett zerstört werden (Schmelzen), punktuell angegriffen werden (Ritzen) oder auch verformt werden (elastisches Verhalten).

Schmelz- und Verdampfungswärme: Den dichtesten Bezug zur Bindungsenergie haben die Schmelz- und Verdampfungswärme. Während die Schmelzwärme die Energie kennzeichnet, die für die Phasenänderung von fest zu flüssig und damit für die Zerstörung der kristallinen Ordnung nötig ist, kennzeichnet die Verdampfungswärme diejenige Energie, die zum Aufbrechen der Bindungen zwischen den einzelnen Atomen nötig ist ⁶². Die Schmelzwärme

⁶² Auch in der flüssigen Phase liegen gebundene Atome vor. Der Atomabstand ist kaum verringert gegenüber dem Festkörper, die ursprüngliche Koordinationszahl bleibt weitgehend

ist gegenüber der Verdampfungswärme sehr viel kleiner, da beim Schmelzen aus dem großen Kristall lediglich kleine Kristallite gebildet werden, während beim Verdampfen aus den Kristalliten einzelne Atome gebildet werden. Als Modellvorgang für das Schmelzen soll die Reaktion



stehen, bei der aus einem Kristallit zwei kleinere entstehen. Für das Verdampfen soll die Reaktion



stehen, bei der aus einem kleinen Kristallit einzelne Atome entstehen.

Dieser Unterschied in der Größenordnung wird durch die Modellierung von Systemen verschiedener Größe deutlich (Beispiel: Modellierung von Natrium mit dem periodischen Potentialtopf M2, Energieeigenwerte von Systemen der Länge a, 2a, 4a). Der Energieaufwand zur Halbierung der Länge des eindimensionalen Kristalls der Länge 4a ist mit 0,02 eV/Atom erheblich geringer als der Aufwand von 0,48 eV/Atom für die Spaltung des Systems der Länge 2a in einzelne Atome. Nimmt man den ersten Prozeß als Modellvorgang für das Schmelzen und den zweiten für das Verdampfen, so lassen sich sowohl die Größenordnung der Schmelz- als auch die der Verdampfungswärme schon mit diesem einfachen Modell richtig bestimmen.

	exp. Wert	Modell P ₂
Schmelzwärme in kJ/Mol	2,9	A: 3,9
Verdampfungswärme in kJ/Mol	148	B: 63,5

Tabelle: Vergleich der experimentell ermittelten Schmelz- und Verdampfungswärmen von Natrium mit der Differenz der durchschnittlichen Energien der Valenzelektronen für Systeme der Länge 8a und 4a (A) sowie für Systeme der Länge 4a und a (B).

Die Unterschiede der Schmelz- und Verdampfungswärmen der verschiedenen Elemente können aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien erklärt werden.

Die Schmelz- und Verdampfungstemperatur läßt sich mittelbar erklären, da sie den gleichen Gang zeigt wie die Schmelz- und Verdampfungswärmen der Elemente. Sie kann nicht atomistisch erklärt werden, da der plötzliche Zusammenbruch des Kristallgitters bei einer bestimmten Temperatur auch noch durch Entropieeffekte wesentlich mit bestimmt wird.

erhalten. Beim Schmelzvorgang bleibt die Nahordnung des Kristalls erhalten, während die Fernordnung gestört wird (Schulze 1974, 116ff.).

Die **Kompressibilität** als Kennzeichen des mechanischen Verhaltens kann wie der Schmelzpunkt der Metalle mittelbar erklärt werden. Die unterschiedliche Kraftkonstante für das elastische Verhalten der Metalle kann aber durch eine Abnahme der Bindungsenergie bei kleineren Abständen der Gitterionen erklärt werden. Die Bindungsenergie verringert sich, wenn die Energieeigenwerte in dem zusammengedrückten Kristall steigen. Die relative Zunahme der Energieeigenwerte aufgrund der Verringerung der linearen Ausdehnung macht sich bei kleineren Atomdurchmessern am stärksten bemerkbar. Aber auch die Änderung des Potentialverlaufs bei kleineren Abständen der Gitterionen trägt zu einer Erhöhung der Energieeigenwerte bei, da das Potential im zwischenatomaren Bereich steigt. Die Änderung der Energieeigenwerte ist besonders stark bei kleinen Atomdurchmessern, so dass hier eine höhere Energie nötig ist, um den Abstand der Gitterionen zu verringern. Bei größeren Alkaliatomen kommt es nur zu geringen Änderungen der Bindungsenergie bei einer Verminderung der Bindungslänge.

4.2.4.2. Erklärung der Fermienergie und der Austrittsarbeit und von damit verbundenen Phänomenen

Elektronen können bei einer definierten, materialspezifischen Energieaufnahme ein Metall verlassen. Modelliert man ein Metall mit einem Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden, so kann das Auftreten einer Austrittsarbeit nicht erklärt werden. Die Grenzfläche des Metallkristallits wird für die Elektronen als undurchdringlich angesetzt. Um dieses Phänomen zu erklären, ist für die Grenzfläche ein endlicher Potentialsprung zu berücksichtigen.

Die Austrittsarbeit W_A entspricht der Energiedifferenz zwischen der Energie des höchsten besetzten Zustand im Festkörper und der Energie des freien Elektrons. Die Austrittsarbeit als Grenzflächenphänomen kann erklärt werden. Ihre Höhe hängt von der Größe des Potentialsprungs an der Grenzfläche und von der energetischen Lage des obersten besetzten Energieniveaus ab. Mit dem Potentialtopfmodell wird so verständlich, daß die Ablösung von Elektronen aus dem Metall sowohl durch Energiezufuhr als auch Veränderungen an der Metallgrenzfläche bewirkt werden kann. Die verschieden angeregten Emissionen (Glühemission, optische Emission und auch die Feldemission) lassen sich einheitlich erklären ebenso wie die Elektronenbeweglichkeit beim elektrischen Kontakt zweier gleicher oder verschiedener Metalle. Während die Glühemission und optische Emission nur auf die Anregung der Elektronen zurückgeführt wird, tritt durch ein elektrisches Feld oder die Annäherung eines anderen Metalls eine Veränderung des Potentialverlaufs ein, die bei einer Absenkung der Potentialschwelle an der Metallgrenzfläche von Leitungselektronen leichter durchtunnelt werden kann (Schulze 1974, 346 ff.). So kann auch erklärt werden, wieso es eine elektrische Leitfähigkeit bei Steckkontakten gibt.

Der Wert der Austrittsarbeit wird durch die Modellierung viel zu hoch vorhergesagt, wenn die Wandhöhe durch eine einfache Berechnung über das Coulombpotential von Punktladungen

ermittelt wird. Offensichtlich wird der Potentialverlauf durch die starke Delokalisierung der Valenzelektronen im Festkörper so weit angehoben, daß die Elektronen mit einer geringen Austrittsarbeit das Metall verlassen können.

Unterschiede der Austrittsarbeit bei den verschiedenen Alkalimetallen können analog zu dem Verhalten von Elektronen in freien Atomen erklärt werden. Bei Metallen mit niedriger Ordnungszahl und damit kleinen Atom- und Ionenradien liegt der Schwerpunkt der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Bereich mit niedrigerem Potential als bei Metallen mit höherer Ordnungszahl. Damit die Valenzelektronen den Festkörper verlassen können, ist bei kleinen Atomradien eine wesentlich größere Energie nötig als bei größeren Atomen.

Eng verbunden mit der Austrittsarbeit ist die Fermienergie. Die energetische Lage des höchsten besetzten Zustandes entspricht der Fermienergie W_F , sie kann ebenso wie die Austrittsarbeit aus der Modellierung gewonnen werden. Zur Berechnung der Fermienergie benötigt man allerdings kein Potentialtopfmodell mit endlich hohen Wänden. Die Berechnung erfolgt üblicherweise mit dem einfachen Potentialtopf (z.B. Kittel 1989, 162ff.; Ibach, Lüth 1990, 88ff.). Die Fermienergie selbst ist keine direkt meßbare Größe, sie ist eine Rechengröße, die die Dichte der Valenzelektronen und ihre Energieverteilung in einen Zusammenhang bringt und indirekt zusammen mit der temperaturabhängigen Fermiverteilung der Valenzelektronen auf Energieniveaus in der Nähe der Fermigrenze zur Erklärung von Phänomenen bzw. materialspezifischen Konstanten benutzt wird.

Insbesondere der elektronische Anteil der spezifischen Wärme eines Festkörpers kann durch die Kenntnis der Fermiverteilung und der Fermienergie erklärt und berechnet werden⁶³. Wesentlich ist, daß nur ein geringer Teil der Elektronen nahe der Fermienergie überhaupt in der Lage ist, thermische Energie aufzunehmen. Der größte Teil auch der Valenzelektronen ist energetisch zu weit von der Fermigrenze entfernt, um überhaupt von der Erwärmung betroffen zu sein. Damit wird die überraschend geringe spezifische Wärme von metallischen Festkörpern erklärt.

Das Auftreten von meßbaren Potentialdifferenzen an Phasengrenzflächen kann mit dem Potentialtopfansatz auf die Änderung der Ladungsverteilung zurückgeführt werden. Zwei verschiedene Metallkristallite (z.B. Lithium und Natrium) würden durch zwei Potentialtöpfe unterschiedlicher Tiefe und mit unterschiedlicher Periodizitätslänge modelliert. Bei genügendem Abstand voneinander sind die Eigenzustände beider Metalle bis zum jeweiligen Fermienergielevel mit Elektronen gefüllt. Bei genügend geringem Abstand verringert sich die Potentialbarriere, die die beiden Metalle trennt, soweit, daß man von einem gemeinsamen System sprechen kann. Die tiefsten Eigenzustände werden zu einer höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb des edleren Metalls Lithium mit dem tieferen Potential führen, während höhere, unbesetzte Zustände eine höhere

⁶³ Hierzu sind Kenntnisse aus der statistischen Thermodynamik nötig (Boltzmann-Statistik).

Aufenthaltswahrscheinlichkeit in dem unedleren Metall Natrium mit dem höheren Potential aufweisen. Dieses führt zu einer Umverteilung der elektrischen Ladung: Lithium als Metall mit dem niedrigeren Potential lädt sich negativ auf, Natrium lädt sich positiv auf. Diese Ungleichverteilung der elektrischen Ladung (Entstehung von Raumladungen) innerhalb des Kristalls bei elektrischem Kontakt führt zu einer Anhebung des Potentials bei dem edleren Metall und zu einer Absenkung des Potentials bei dem unedleren Metall. Die dabei auftretende Potentialdifferenz zwischen den beiden Metallen, die genau der Differenz der Austrittsarbeiten der Metalle entspricht, wird als Kontaktspannung bezeichnet. (Schulze 1974, 350f.)

Der Potentialtopfansatz erklärt somit direkt das Auftreten von Raumladungen und Potentialdifferenzen beim Kontakt zweier Leiter, wie man es z.B. für die Erklärung der Funktionsweise von elektronischen Bauelementen benötigt.

4.2.4.3. Optische Phänomene

4.2.4.4. weitere Phänomene

Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit

Die Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit ist mit dem Potentialtopfmodell nur sehr eingeschränkt möglich, da es sich um einen Modellansatz für stationäre Zustände handelt und nicht um ein Modell für dynamische Prozesse. Trotzdem soll versucht werden, einige Aussagen über das Verhalten von Elektronen in einem äußeren Feld aus dem Modellansatz zu gewinnen.

Voraussetzung für einen Stromfluß als gerichtete Bewegung elektrischer Ladung ist, daß die Ladungen durch energetische Anregung beschleunigt werden können. Bei einem Metall sind oberhalb des obersten besetzten Zustandes genügend freie Zustände vorhanden, so daß durch ein äußeres Feld Elektronen nahe des Fermi-niveaus eine Beschleunigung in gleicher Richtung erfahren. Bei einer sehr hohen Elektronendichte ist die Zahl der verfügbaren Elektronen in Zuständen nahe des Fermi-niveaus größer als bei geringeren Elektronendichten, so daß diese Metalle eine höhere Leitfähigkeit aufweisen sollten als solche mit geringeren Elektronendichten. Dieses läßt sich auch schon verstehen, ohne das Potentialtopfmodell zu Hilfe zu nehmen.

Durch ein äußeres Feld wird der periodische Potentialverlauf gekippt, da sich dem Feld der Gitterionen das äußere Feld überlagert (Gerthsen et.al.1977, 598). Als Folge davon kommt es zu einer Anhäufung von negativer Ladung an dem Ende des Leiters, der das negativere Potential aufweist. Diese gerichtete Bewegung der elektrischen Ladung kommt zum Stillstand, wenn durch die Anhäufung der Elektronen ein Gegenfeld aufgebaut wurde, das dem äußeren Feld entgegenwirkt (Polarisation). Sind oberhalb des höchsten besetzten Energieniveaus noch freie Energieniveaus vorhanden, die von Elektronen eingenommen werden können, die durch die Phasengrenzfläche in das Metall eintreten, so kann elektrischer Ladungstransport dann

stattfinden, wenn gleichzeitig bei niedrigem Potential Elektronen aus energieärmeren Zuständen abgezogen werden.

Nach dem Ausschalten des Feldes sollten die Elektronen sich theoretisch unendlich lange unbeschleunigt weiter bewegen. Die Störung der elektrischen Leitung durch Gittereinflüsse läßt sich durch das Potentialtopfmodell mit periodischem Potential verstehen. Jede Störung der Periodizität des Gitterpotentials führt zu einer Erhöhung der Energieeigenwerte zumindest für die obere Hälfte eines Bandes. Ursache für eine solche Störung kann die thermisch angeregte Schwingung der Gitterionen um ihre Gleichgewichtslage sein. Die Elektronen in den angeregten Zuständen werden energiereicher (Gitterenergie wird absorbiert). Kehren die Elektronen wieder in ihren Grundzustand zurück, so kann die überschüssige Energie an das Gitter abgegeben werden. Die thermische Anregung und anschließende Relaxation ist allerdings im Gegensatz zur elektrischen Anregung nicht mit einer Vorzugsrichtung für die Bewegung der Elektronen verbunden, so daß durch den thermischen Einfluß die gerichtete Bewegung der Elektronen in eine ungerichtete umgewandelt wird.

Für die verschiedenen Metalle ist diese Störung der elektrischen Leitungsvorgänge durch das Gitter vergleichbar, so daß Unterschiede in der Leitfähigkeit der verschiedenen Metalle nicht auf die Unterschiede des Gittereinflusses zurückgeführt werden können. Zur Erklärung der unterschiedlichen spezifischen Leitfähigkeit bei den verschiedenen Metallen ist alleine die Kenntnis der Ladungsträgerdichten schon ausreichend.

Vergleich der Alkalimetalle untereinander

In der Reihe der Alkalimetalle nimmt die Bindungsenergie mit steigender Größe der Atome ab. Diese Abnahme der Bindungsenergie wird schon bei der Modellierung durch den Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden verständlich, da der relative Energiegewinn bei kleinen Atomen deutlich höher ausfällt als bei großen Atomen ⁶⁴. Allerdings wird dieser Effekt bei der Modellierung mit einem einfachen Potentialtopf überbetont, wie die folgende Tabelle zeigt.

Element	Pot 1: W_B	Pot 2: W_B	Exp. W_B
Lithium	3,44		1,63
Natrium	2,30	0,65	1,113
Kalium	1,54		0,934

Tabelle: Bindungsenergien für ein System der Länge von $4a$ in eV/Atom. Pot 1: Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden und homogenem Potential. Pot 2: Potentialtopf mit periodischem Potential. Experimentelle Werte nach Kittel 1989, 79.

⁶⁴ Die Energieeigenwerte W_n sind umgekehrt proportional zum Quadrat der Länge des Systems.

Bei der Modellierung durch einen periodischen Potentialtopf wird diese Tendenz durch einen gegenläufigen Effekt teilweise kompensiert: Die Zunahme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Bindungsmittle aufgrund der Delokalisation der Valenzelektronen wird durch die relativ hohen Potentialschwellen bei kleinen Atomen abgeschwächt. Die Energieeigenwerte der unteren Bandhälfte rücken aufgrund der relativ starken periodischen Störung des Potentials enger zusammen, so daß der Energiegewinn bei einer Vergrößerung des Systems verringert wird.

4.3. Vergleich mit Konzepten zur Festkörperphysik in der didaktischen Literatur und in Schulbüchern

Physikunterricht

Ende der siebziger Jahre gab es vermehrt Bestrebungen, die Festkörperphysik in der Sekundarstufe II zu etablieren. ⁶⁵⁾ Es wurden methodische Konzepte und experimentelle Anordnungen entwickelt.

Aus der Entwicklung und Erprobung einer Unterrichtseinheit "Festkörperphysik" in der Arbeitsgruppe um PAGNIA ist der Band Festkörperphysik der Reihe Studienbücher Physik des Diesterweg Verlags entstanden, der sich speziell an Lehrer wendet. ⁶⁶⁾ Neben einem umfangreichen Kapitel über Kristallphysik beschäftigt es sich hauptsächlich mit den elektronischen Eigenschaften der Festkörper. Dargestellt sei hier nur der zweite Abschnitt mit dem Schwerpunkt auf die Einführung und Anwendung eines Bändermodells.

Mit dem Modell des freien Elektronengases wird die Beweglichkeit der Elektronen im Festkörper erklärt. Die Existenz von diskreten Energieniveaus wird mit dem eindimensionalen Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden hergeleitet, die Ergebnisse werden dann auf den dreidimensionalen Fall übertragen (kubischer Potentialtopf), um Lage und Besetzung der Fermienergieebenen zunächst beim absoluten Nullpunkt und dann bei höheren Temperaturen zu erklären. Es folgen Anwendungen zu diesem Punkt (Kontaktspannung, Austrittsarbeit).

Die Begründung für ein Bändermodell (nicht die Herleitung) geschieht auf zwei Ebenen: einmal anschaulich über gekoppelte Schwinger und zur quantitativen Beschreibung über die Bragg'sche Reflexion. Beide Ansätze stehen relativ unvermittelt nebeneinander. Die anschauliche Begründungsebene zieht die mechanische Analogie Einzelschwinger => Atom, Pendelkette =>

⁶⁵⁾ s. dazu W. KUHN (1979): Vorbemerkungen: Didaktische Prinzipien und methodische Konzepte zur Darstellung der Festkörperphysik; in PU 2/79 S. 3f.. Kuhn stellt ein Projekt "Elementarisierung der Festkörperphysik" an der Universität Gießen und die Entwicklung sowie Erprobung einer UE "Festkörper" an der TH Darmstadt vor.

⁶⁶⁾ G. BANG, H. LOCHHAAS, H. PAGNIA (1981): Festkörperphysik, Reihe Studienbücher Physik, Diesterweg Verlag, Frankfurt

Atomverband im Festkörper sowie Kopplungsstärke => Bindungsstärke heran. Der Bandabstand wird aus der Stärke der Bindungen erklärt. Es wird keine Beziehung zum freien Elektronengas hergestellt.

Für die quantitative Beschreibung (S. 85 ff.) wird das Modell des freien Elektronengases weiterentwickelt und modifiziert. Die Randbedingung _ hohe Wände entfällt und wird durch die Randbedingung periodisches Coulombpotential ersetzt. In diesem Potential wird eine fortschreitende Welle betrachtet und die Bedingungen für das Auftreten stehender Wellen hergeleitet (Bragg-Reflexion). Indem die Energien sowohl für stehende als auch für laufende Wellen gegen p aufgetragen werden, erhält man die Bandstruktur für Elektronenenergien im Festkörper. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen wird nur für die stehenden Elektronenwellen an den Bandkanten skizziert. Da der Bragg-Ansatz von laufenden Wellen ausgeht, ist es auch nur für diese Fälle sinnvoll. Zur Diskussion der elektrischen Leitfähigkeit wird die effektive Masse eingeführt, die an den Bandkanten unendlich wird.

Die elektrische Leitfähigkeit bei Metallen in einem äußeren Feld wird durch die Verschiebung der Fermikugel erklärt. Das Ohmsche Gesetz kann abgeleitet werden. In den weiteren umfangreichen Kapiteln wird das Verhalten von Halbleitern und Halbleiterbauelementen mit dem Bändermodell und der Fermistatistik erklärt.

Zusammenfassung: Von den theoretischen Grundlagen her ist der Band eher an der Kristallographie orientiert. Die Begründung des Bändermodells über die Bragg-Bedingung baut auf der im Abschnitt Kristalle und Kristallstrukturbestimmung vorgestellten Braggschen Reflexion auf. Der Potentialtopfansatz wird zur Herleitung von diskreten Energieniveaus, der Fermienergie und zur Besetzungsstatistik benötigt. Mit ihm wird der Wellenaspekt des Elektrons und seine Konsequenzen hinsichtlich der erlaubten Zustände (Analogie zu stehenden Wellen) eingeführt. Für die Einführung des Bändermodells selbst wird er nicht weiterverfolgt. Auch die Einschränkung auf stehende Wellen wird wieder fallengelassen, stehende Wellen sind Spezialfälle nur für die Bandgrenze, die aufgrund der Bragg-Reflexion auftreten..

In dem Band laufen also für das Verhalten von Elektronen in Metallen und zur Begründung der Bändertheorie drei Ansätze nebeneinander: einfacher Potentialtopf, gekoppelte Pendel und Braggreflexion. Mit jedem Ansatz wird ein bestimmter Phänomenbereich gedeutet, eine Verknüpfung findet ansatzweise statt zwischen dem Potentialtopfansatz und der Bragg-Reflexion, während die gekoppelten Pendel unvermittelt daneben stehen. Eine solche Vorgehensweise trägt dazu bei, den "Modellzoo" der Atomphysik und Chemie noch zu vergrößern. Um eine Theorie (Bändertheorie) zu erklären, werden drei verschiedene Modelle zur Hilfe genommen. Man kann evtl. noch die Braggsche Reflexion in einen Potentialtopfansatz integrieren, nicht aber die gekoppelten Pendel.

Der zweite Ansatz zur Elementarisierung der Festkörperphysik geht auf die Gießener Arbeitsgruppe um W. KUHN zurück.⁶⁷⁾ Interessant ist das methodische Konzept (KUHN 1979, 3ff.) und die inhaltliche Umsetzung (KUHN 1976) für die Behandlung elektronischer Festkörpereigenschaften.

In einer ersten Stufe der Elementarisierung wird die Festkörperphysik in die nach der Heisenbergschen Unschärferelation komplementären Darstellungsweisen im Orts- und Impulsraum getrennt. Für die Orts-Raum-Darstellung kennzeichnend ist:

Bei der Beschreibung im Ortsraum, die ihren historischen Ursprung in der Chemie hat, denkt man sich den Festkörper aus Einzelatomen aufgebaut.

Das methodische Konzept besteht darin, die vielfältigen Eigenschaften der unterschiedlichen Festkörper aus den speziellen Wechselwirkungen, d.h. aus der Art seiner chemischen Bindung zu erklären. (KUHN 1979, 5)

Die Impuls-Raum-Darstellung hat andere Aufgaben:

Tritt der Festkörper in Wechselwirkung, z.B. mit einem Temperaturgradienten, Licht, elektrischen und magnetischen Feldern, bei denen Impuls und Energie ausgetauscht werden, dann muß man zu der im Sinne der Heisenbergschen Unschärferelation komplementären Darstellung im Impuls- oder sogenannten k-Raum übergehen. (KUHN 1979, 8)

Mit der Darstellung im Ortsraum sollen zunächst die Bindungsverhältnisse (kovalente Bindung, Ionenbindung, Metallbindung) geklärt werden. Grundlegend ist dabei die kovalente Bindung, die über eine VB-Methode als zwischen zwei Atomen lokalisiert angesehen wird. Hiervon ausgehend wird die Ionenbindung (Ungleichverteilung der Elektronendichte innerhalb einer Bindung) und die metallische Bindung als Sonderfall der kovalenten Bindung mit delokalisierten Elektronen eingeführt. In der Ortsraum-Darstellung sollen die Bindungsverhältnisse und die Lokalisierung der Elektronen eingeführt werden, um bestimmte Eigenschaften (mech- Eigenschaften, el. Eigenschaften) zu erklären.

In der Impulsraum-Darstellung soll das Bändermodell eingeführt werden. Ausgangspunkt sollen viele Einzelatome sein, die immer näher zusammenrücken, bis sie ein Riesenmolekül bilden. Es wird ein theoretischer Ansatz gesucht, der erklärt, warum bei dieser Annäherung die Energieniveaus aufspalten und ein Band diskreter Eigenwerte bilden. Eine Lösung der Schrödingergleichung für ein periodisches Potential führt zum Ergebnis. Aus dem Ergebnis kann die Bragg-Bedingung abgeleitet werden und zur weiteren Interpretation des Verhaltens der Elektronen dienen.

Eine Umsetzung des Konzepts wird dem Kapitel "Festkörperphysik" des entsprechenden Schulbuchs versucht. Zunächst wird die Struktur fester Körper beschrieben (KUHN 1976, 183f.) und in Analogie zu elektrischen Schwingkreisen das Aufspalten der Energieterme eines

⁶⁷⁾ Das Konzept wird in W. KUHN (1979) vorgestellt, die Ergebnisse sind in ein Schulbuch eingeflossen: W. KUHN (1976): Physik, Bd III E Quantenphysik, Westermann Verlag, Braunschweig

metallischen Festkörpers zu Bändern erklärt. Die Leitfähigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit wird mit einem mechanischen Modell erklärt, das die Bindungsstärke der Elektronen veranschaulichen soll.

Neben der mehr anschaulichen Erklärung steht eine an der Quantenmechanik orientierte Herleitung für die Existenz von Energiebändern. Zunächst wird die Aufspaltung der Energieterme bei 1, 2, 3 Atomen mittels einer LCAO-Methode gezeigt. Aus den verschiedenen Linearkombinationen der n AO's ergeben sich n MO's (S. 186). In einem nächsten Ansatz wird versucht, die Schrödinger-Gleichung für ein periodisches Rechteckpotential (Kronig-Penney-Potential) analytisch zu lösen. Das Ergebnis (Energilücken bei bestimmten Wellenzahlen k) wird mithilfe der Bragg-Reflexion gedeutet.

Parallel zu dem quantenmechanischen Ansatz für die Begründung der Bändertheorie wird das klassische Elektronengasmodell zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit vorgestellt. Es wird mit einem einfachen Potentialtopfansatz um die Fermi-Beschreibung erweitert (S.190 ff.). Danach wird wieder das Bändermodell aufgegriffen, um schwerpunktmäßig Halbleitereigenschaften zu erklären (S. 198 ff.).

Verwirrend ist in der Umsetzung des Konzepts die Vielzahl der verschiedenen Modelle und Ansätze zur Beschreibung des Verhaltens von Elektronen in Festkörpern. Nebeneinander stehen ein VB- und LCAO-Ansatz, um das Aufspalten der Energieniveaus der Einzelatome zu erklären, wobei zur Veranschaulichung ein System gekoppelter Schwinger herangezogen wird. Parallel dazu wird ein Potentialtopfansatz benutzt, um das Fermi-Gas einzuführen (Kastenpotential mit unendlich hohen Wänden) und um das Bändermodell zu begründen (Kronig-Penney-Potential). Veranschaulicht wird der Potentialtopf durch ein Modell, das mit Magneten in Vertiefungen eines Luftkissentischs arbeitet. Erweitert wird es noch um die Bragg-Reflexion, die bei Elektronen als laufenden Wellen auftritt.

Die verschiedenen Ansätze werden nicht explizit voneinander getrennt, indem von verschiedenen möglichen Sichtweisen gesprochen wird. Für jedes Teilproblem wird ein anderer Ansatz herangezogen. Konsistenter wäre es gewesen, sich auf eine Linie zu beschränken und die Entwicklung eines theoretischen Ansatzes und seine Modifizierung zu diskutieren. Es könnte der Potentialtopfansatz sein oder ein chemisch orientierter MO-Ansatz sein, ein ständiges Springen zwischen verschiedenen Theorien trägt sicher nicht zur Klarheit bei.

Eine Weiterentwicklung der Umsetzung in Form eines Lehrbuchs findet man in der neuen Ausgabe des gleichen Schulbuchs aus dem Jahre 1990.⁶⁸⁾

Wesentlich sind weiterhin die elektrischen Eigenschaften der Festkörper, die Halbleiterbauelemente nehmen noch einen stärkeren Umfang ein. Für Metalle und Halbleiter werden verschiedene Modelle zur Deutung der elektrischen Eigenschaften herangezogen: Bei

⁶⁸ W. KUHN; Physik Band 2, 12/13, Westermann-Verlag, 1990. Hierin sind besonders die Kapitel 23 "Halbleiterphysik- Elektronik" und 34 "Elektronen in Kraftfeldern" von Interesse.

Metallen werden die Valenzelektronen als vollständig delokalisiert und frei beweglich innerhalb des Metalls angenommen (S.231 f.). Bei Halbleitern wurde die Veranschaulichung der in Elektronenpaarbindungen lokalisierten Elektronen, die erst durch Energiezufuhr zu freien Elektronen (verbunden mit der Bildung von Löchern) werden, verstärkt ausgebaut (S. 298 f.).

Mit dem Bändermodell wird sehr viel gearbeitet, um die Eigenschaften von Leitern, Halbleitern und Isolatoren zu erklären. Die Begründung des Bändermodells geschieht an einem anderen Ort und zu späterer Zeit in dem Kapitel "Elektronen in Kraftfeldern". Vorher wird die stationäre Schrödingergleichung für ein ein- und ein dreidimensionales Potential mit unendlich hohen Wänden und ein eindimensionales Potential mit endlich hohen Wänden analytisch gelöst; die Bedeutung des Quadrats der Psi-Funktion und der Energieeigenwerte wird diskutiert. Der Tunneleffekt und seine Bedeutung wird am Beispiel des Tunnelelektronenmikroskops vorgestellt.

Zur Erklärung des Bändermodells verzichtet KUHN jetzt vollständig auf chemisch orientierte LCAO-oder VB-Ansätze und die Veranschaulichung durch gekoppelte Pendel. Er beschränkt sich auf die Modellierung des Festkörpers durch eine periodische Folge von Potentialtöpfen. Eine analytische Lösung wird nicht mehr versucht, sondern die Lösung des Problems mithilfe der Bragg-Bedingung für Elektronenwellen in einem periodischen Potential (S. 438f.).

Die laufende Welle hat eine bestimmte Geschwindigkeit und wird bei ihrer Ausbreitung an den Potentialstörungen (Gitterionen) gestreut. Bei bestimmten Wellenlängen ergibt sich eine konstruktive Interferenz, so daß sich stehende Wellen ausbilden. Diese Streuung wird mit dem Formalismus der Bragg-Reflexion analysiert. Aus den zwei Möglichkeiten der konstruktiven Interferenz - Cosinus- und Sinuswelle, die mit unterschiedlichen Energien verbunden sind - wird die Existenz der Bandlücke hergeleitet.

Für den Unterricht halte ich eine Erklärung der Bandlücken über laufende Elektronenwellen für bedenklich, da sie von einem Vorverständnis gestützt wird, daß die Elektronen auf definierten Bahnen sieht. Auf der Basis eines solchen Vorverständnisses könnte man die Elektronen als Teilchen im Kristall hin- und herflitzen sehen, sie würden an den Gitterionen beschleunigt, dann wieder abgebremst usw.. Die Geschwindigkeit könnte man sich sinus- oder cosinusförmig verlaufend vorstellen. Der Wellenaspekt könnte auch durch verschmierte Bahnen berücksichtigt werden.

Eine laufende Welle ist automatisch mit einer zeitabhängigen Beschreibung verbunden, alle anderen Beispiele in dem Band beschränken sich auf stationäre Zustände. Sinnvoll ist eine zeitabhängige Beschreibung dann, wenn zeitabhängige Phänomene, wie der Leitungsmechanismus im Festkörper, erklärt werden sollen. Das geschieht jedoch nicht: es werden Aussagen zur Bandstruktur gemacht, nicht zum Transport der elektrischen Ladung im

Leitungsband. Es bleibt zu fragen, ob nicht ein anderer Ansatz, der auf der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung beruht, zum gleichen Ergebnis führt.

Weti verbreitet in der GyO ist auch das Lehrbuch von Dorn und Bader.⁶⁹⁾ Die Grundlagen der Festkörperphysik nehmen nur einen sehr schmalen Raum ein, während z.B. die Charakteristika und Anwendungen der Halbleiterbauelemente ausführlich dargestellt werden. Ausgehend von der Temperaturabhängigkeit der Hallspannung bei Metallen und Halbleitern wird das Bändermodell für die Halbleiter eingeführt. Es wird ohne mechanische Analogien für Silicium oder Germanium aus dem (von Seiten der Chemie als bekannt vorausgesetztem) Energieniveauschema des Atoms abgeleitet, indem bei einem Kristall die Verbreiterung der scharfen Energieniveaus zu Bändern postuliert wird (ohne Begründung). Die Elektronen im Leitungsband werden als Elektronengas bezeichnet, das wie im Metall für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich ist. Die Elektronen im Valenzband sind zwischen zwei Atomen lokalisiert (Elektronenpaarbindung).

Im Rahmen der Atomphysik wurde der Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden über die Analogie zu stehenden Wellen behandelt. Großen Wert legen Dorn & Bader auf die Erläuterung der stationären Zustände, sie sprechen die Vorstellung des hin- und herschwingenden Elektrons explizit an und weisen sie zurück. Der Potentialtopf oder ein anderes Modell zur Herleitung der Bandstruktur wird nicht vorgestellt.

Im Kapitel "Quantenphysik der Materie" wird kurz die metallische Bindung in Abgrenzung zur Atombindung behandelt. Metallelektronen sind in dieser Darstellung Elektronen, die nicht an einer Atombindung teilnehmen und sich deshalb vom Atom lösen können. Sie verlieren dabei Energie, die Lokalisationsenergie sinkt, da sie mehr Platz zur Verfügung haben.

In dem Band wird die Entstehung der Energiebänder zwar nicht über ein Modell erklärt, die Theorie der Bänder wird aber sauber benutzt ohne irgendwelche mechanischen Analogien. Eine Beziehung der Halbleiterphysik zur Quantenmechanik wird nicht hergestellt.

Chemieunterricht

In neueren Chemiebüchern zum Einsatz in der S II nimmt die Struktur der Stoffe und die Ableitung der Eigenschaften aus der Struktur einen breiten Raum ein.⁷⁰⁾ Struktur und Eigenschaften der Festkörper würden sich hier einordnen lassen.

In beiden Büchern gibt es einen Abschnitt, der sich mit dem Aufbau der Stoffe befaßt, hier sind vor allem der Atombau und Modelle zu verschiedenen Arten der chemischen Bindung angesiedelt. Daneben werden andere Wechselwirkungen angesprochen, die nicht als chemische

⁶⁹⁾ DORN-BADER, Physik - Oberstufe, Gesamtband 12/13; Schroedel, Hannover 1986

⁷⁰⁾ Als Beispiel sollen sthen: W. AMANN et al., Elemente Chemie II, Unterrichtswerk für die Sekundarstufe II, Klett Verlag, Stuttgart 1989 sowie: JAECKEL et. al., Chemie heute - Sekundarbereich II, Schroedel Verlag, Hannover 1988

Bindungen im engeren Sinne aufgefaßt werden, hierzu zählen z.B. zwischenmolekulare Wechselwirkungen wie die van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrücken. Es wird im Unterschied zu den Physikbüchern immer eine enge Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaft hergestellt. Insbesondere die Schmelz- und Siedepunkte sowie mechanische Eigenschaften bei verschiedenen Verbindungsklassen werden durch die Struktur der Verbindungen begründet.

Die elektronischen Eigenschaften spielen bei den Metallen und Halbleitern eine Rolle. In beiden Bänden werden das Elektronengasmodell für Modelle und als Verfeinerung das Energiebändermodell vorgestellt, wobei die Bänder aus der Überlagerung der vielen gleichberechtigten Atomorbitale zu ebenso vielen Molekülorbitalen mit annähernd gleichen Energien erklärt werden. In der Deutung unterscheiden sich die beiden Darstellungen: In "Chemie heute" ist das Bändermodell ein spezielles Modell für Halbleiter, im Valenzband werden die Elektronen als lokalisiert gesehen, im Leitungsband als beweglich. In "Elemente" gilt das Bändermodell sowohl für Leiter, Halbleiter und Nichtleiter, es nimmt sowohl im Valenz- als auch im Leitungsband die Elektronen grundsätzlich als delokalisiert und dem gesamten Atomverband zugehörig an. Unterschieden davon wird die Beweglichkeit in eine Vorzugsrichtung, die ohne Verletzung des Pauliprinzips nur bei nicht voll besetzten Bändern auftritt.

In beiden Bänden werden nur reine und keine dotierten Halbleiter behandelt.

Vergleich zwischen Chemie- und Physiklehrwerken:

Obwohl Festkörper (insbesondere Metalle und Halbleiter) nur eine Randexistenz in den Schulbüchern fristen, ist eine klare Aufgabenteilung zu erkennen: Die Physik ist nur für die elektrischen und evtl. die optischen Eigenschaften zuständig, die Chemie für die thermischen und mechanischen Eigenschaften. In der Physik zählen Metalle und schwerpunktmäßig Halbleiter zur Elektrizitätslehre, evtl. werden die Halbleiter noch einmal bei der Atomphysik aufgegriffen. Im Chemieunterricht werden schwerpunktmäßig Metalle und daneben Halbmetalle dem Kapitel Aufbau der Materie zugeordnet, sie bilden den Abschluß dieses Lehrbuchabschnitts, nachdem zwischenmolekulare Kräfte behandelt wurden.

In den Schulbüchern hat die hochgeordnete Struktur der kristallinen Festkörper und ihre Bedeutung für die Eigenschaften nicht den Stellenwert, der ihr zukommt. Ein eventuell vorhandener Abschnitt Kristallographie bleibt relativ unverbunden mit den elektronischen Eigenschaften der Festkörper. Die verschiedenen Möglichkeiten zur theoretischen Begründung eines Bändermodells beruhen alle auf dieser großen Ordnung, die durch das Bloch-Theorem in die Quantenphysik einfließt.

Vielleicht kann man diese Schwäche als Ursache für die Schwierigkeit mit dem Bändermodell in beiden Fächern auffassen. Probleme mit dem Bändermodell sind: Wie führt man es ein? Ist es ein Spezialmodell nur für Halbleiter oder für Halbleiter und Metalle oder für alle

Festkörper? Während der Chemieunterricht das Bändermodell kaum als Grundlage für die Erklärung von Eigenschaften benötigt, ist im Physikunterricht die Halbleiterphysik ohne ein Bändermodell kaum denkbar.

4.3.3. Überlegungen zur Festkörperphysik als Teil der Quantenphysik im Unterricht

Soll der Systemcharakter des Festkörpers deutlich werden, so muß die Struktur des Festkörpers in den Vordergrund gestellt werden. Ein theoretischer Ansatz sollte sie betonen. Quantenphysikalisch wird diese Forderung durch das Bloch-Theorem berücksichtigt. Die verschiedenen theoretischen Ansätze zur Lösung der stationären Schrödingergleichung berücksichtigen es alle. Möchte man allerdings ein einheitliches Unterrichtskonzept für die gesamte Quantenphysik durchhalten und die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Systemgröße zeigen, so schränken sich die Möglichkeiten ein.

Eine Sonderstellung nimmt der Ansatz über die Bragg-Reflexion ein, der über laufende Wellen argumentiert und speziell an den Zuständen an der Bandkante interessiert ist. Er hat seine Wurzeln eher in der Kristallographie und wäre in einem kristallographisch orientierten Unterrichtsgang eventuell sinnvoll. Es ist ein relativ anschaulicher Ansatz, der über laufende Wellen argumentiert und deshalb von dem Schülervorverständnis über hin- und herschwingende Elektronen bzw. Elektronen, die auf einer Welle reiten, getragen werden könnte. Es wird oft nicht unterschieden zwischen einer Wellenfunktion, die die Ableitung einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit gestattet und der wellenförmigen Bewegung des Elektrons. In anderen Zusammenhängen der Quantenphysik - z.B. beim Atom oder bei einfachen Molekülen - sollen im Unterricht stationäre Zustände untersucht werden, wo eine Analogie zu laufenden Wellen oder schwingenden Elektronen störend wäre.

Da die Festkörperphysik in die Quantenphysik eingeordnet werden soll und die Bragg-Reflexion ein Schülervorverständnis stützt, das in anderen Gebieten der Quantenphysik störend wäre, ist sie in diesem Zusammenhang kein sinnvoller theoretischer Ansatz. Hinzu kommt, daß für die Beschreibung von Molekülen verschiedener Größe und für Ionenverbindungen kein entsprechender Ansatz existiert.

Die verschiedenen Ansätze zur Lösung der Schrödingergleichung für Festkörper sind quantenphysikalisch orientiert und haben jeweils ein entsprechendes Pendant für die Behandlung von Molekülen. Für Schüler ist nicht ersichtlich, daß es sich bei den verschiedenen Methoden nur um verschiedene Varianten von Näherungsverfahren handelt, die Lösungsfunktionen auf verschiedenen Weisen konstruieren. Im Sinne einer einheitlichen Theorie- und Modellbildung sollte ja für Moleküle und Festkörper ein einheitlicher Ansatz benutzt werden. Die Lösung der stationären Schrödingergleichung ist dabei für das physikalische Verständnis der Schüler nicht so wesentlich wie die Modellierung und nachher die Interpretation der Ergebnisse.

„Der für ein Verständnis der Festkörpereigenschaften entscheidende Schritt liegt dabei nicht in der Auswahl des Lösungsverfahrens für die Schrödingergleichung, sondern in der Modellierung der Festkörper. Alle Näherungsverfahren liefern vergleichbare Ergebnisse und lassen damit vergleichbare Interpretationen innerhalb des Bändermodells zu. Die Näherungsverfahren unterscheiden sich wesentlich in der Modellierung des Festkörpers: Man kann ihn als periodisches Potential auffassen, in dem sich die Valenzelektronen aufhalten oder als ein System von Atomen, die wechselwirken. In einem periodischen Potential werden die Elektronen innerhalb des ganzen Festkörpers verteilt nach der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die man aus den Lösungsfunktionen der Schrödingergleichung erhält. Wird der Festkörper als ein System von wechselwirkenden Atomen begriffen, ist jedes Elektron im Prinzip einem Atom zugeordnet, kann aber nach bestimmten Regeln zu anderen Atomen tunneln.

Ein Unterrichtskonzept, das das Verhalten von Quanten in verschiedenen Systemen in den Vordergrund stellt, legt einen Ansatz über Molekülorbitale innerhalb des gesamten Festkörpers nahe. Das Verhalten des Elektrons (als Quant) unter bestimmten Bedingungen kann untersucht werden. Die Modellierung des Festkörpers ist bei allen MO-Verfahren im Prinzip gleich: Durch die Atomrümpfe wird ein streng periodisches Potential vorgegeben, in dem die N Elektronen $N/2$ verschiedene Zustände mit verschiedenen Energien und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten besetzen. Die Einschränkungen in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit und den Energien ergeben sich aus den Eigenfunktionen zur Lösung der Schrödingergleichung.

Eine Möglichkeit zur Gewinnung von Lösungsfunktionen besteht in der Bildung der MO's durch eine Linearkombinationen von Grundfunktionen. Die LCAO-Methode, die bei zweiatomigen Molekülen noch relativ anschaulich ist, kombiniert AO-Funktionen der ungestörten Atome. Die Bildung der MO's über Winkelfunktionen ist eine alternative Methode. Für das Verständnis von solchen Methoden ist unerlässlich, daß die Überlagerung von periodischen Funktionen verstanden worden ist. Das bezieht sich nicht nur auf die Konsequenzen für die Amplitude der resultierenden Funktion, sondern auch auf die Konsequenzen für die Energie, die gerade bei den Festkörpern von Bedeutung ist. Bei zweiatomigen Molekülen kann die symmetrische Aufspaltung der Energie noch über die Interpretation der Wellenfunktion veranschaulicht werden (Knotenzahl). Bei einer großen Anzahl von Atomen werden allerdings die Regeln, nach denen die AO's kombiniert werden, so undurchsichtig, daß sie Schülern nicht mehr zugemutet werden können. Das gilt noch verstärkt, wenn man als Basis Winkelfunktionen benutzt.

In der Literatur (z.B. Kittel) ist der einfache Potentialtopf mit homogenem Potential und unendlich hohen Wänden meist der Ausgangspunkt für eine Behandlung der Metalle. Eine Modifikation stellt das Kronig-Penney-Potential (periodisches Rechteckpotential) dar, für das sich die Schrödingergleichung analytisch lösen läßt. Schon bei der Behandlung der Moleküle (s. Abschnitt) hat sich die Leistungsfähigkeit eines solchen Ansatzes zur Erklärung

wesentlicher Gesichtspunkte der chemischen Bindung gezeigt. Leicht handhabbar wird das Rechteckpotential durch die Möglichkeit, Eigenfunktionen für dieses Potential mit einer Computerimulation zu finden. Es ist nicht nötig, analytisch Lösungsfunktionen zu suchen.

In der Literatur auf Hochschulniveau findet man im allgemeinen nicht diesen Weg, obwohl er vorgezeichnet ist. Das Ziel ist dort ein anderes: Die Studenten sollen Wege zur Gewinnung von Lösungsfunktionen kennenlernen - der Weg ist das Ziel. In dem hier vorgeschlagenen Konzept für Festkörperphysik in der Schule ist der Schwerpunkt ein anderer: wesentlich ist eine Begründung spezieller Festkörpereigenschaften über die Quantenphysik. Die Quantenphysik soll sich bei der Behandlung eines größeren Systems bewähren und dessen spezielle Eigenschaften erklären. Die Gewinnung von Lösungsfunktionen für die Schrödingergleichung ist sekundär. Wenn man mit dem vorgeschlagenen computerunterstützten Weg angemessene Lösungen der Schrödingergleichung findet, die das Bloch-Theorem berücksichtigen, so liegt eine Alternative vor.⁷¹⁾ Man kann MO-Funktionen für ein periodisches Potential ohne größeren Formalismus (Fourieranalyse, Lösen von komplizierteren Differentialgleichungen) und ohne Kenntnis der Atomorbitalfunktionen finden. Der Schwerpunkt kann auf die Modellierung und die Interpretation der Ergebnisse gelegt werden.

Relativ nahe am Schülervorverständnis der individuellen Atome als Bestandteil eines Festkörpers liegt der Ansatz von Feynman. Individuelle Atome als Ausgangspunkt führen zu genau dem gleichen Ergebnis in der Energie und Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen wie ein MO-Ansatz, wenn man das System lange genug sich selbst überläßt. Spezielle Festkörpereigenschaften werden durch Austauschwechselwirkungen zwischen den verschiedenen Atomen erklärt.

Zum Verständnis eines solchen Ansatzes sind allerdings andere Voraussetzungen nötig als bei einem MO-Ansatz. Es muß ein gesichertes, quantenmechanisches Konzept zu den Einzelatomen existieren, zusätzlich muß der Tunneleffekt vertraut sein.

Will man das Quantenkonzept ausbauen und auch die Übergänge zu makroskopischen Systemen mit einbeziehen (Quantenelektronik - Halbleiterbauelemente), so ist ein Ansatz erweiterungsfähiger, der das Gesamtsystem Festkörper in den Vordergrund stellt und nicht aus den Teilsystemen Einzelatom den Festkörper aufbaut.

⁷¹⁾ in Abschnitt ... wird dies untersucht.

Literaturliste

- Aman, W. et.al. (1990): Elelemente - Chemie II, Unterrichtswerk für die Sekundarstufe II; Stuttgart: Klett
- Andersson, B. (1990): Pupils' conceptions of matter and its transformations (age 12 -16), in: P. J. Lijnse et.al.: Relating macroscopic phenomena to microscopic particles: a central problem in secondary science education; Utrecht, S. 23 ff.
- Atkins, P. (1988): Physikalische Chemie. Weinheim: VCH
- Bang, G. ; Lochhaas, H.; Pagnia, H. (1981): Festkörperphysik. Frankfurt: Diesterweg (Reihe: Studienbücher Physik)
- Barrow, G.M. (1984): Physikalische Chemie. 6. Aufl., Braunschweig: Vieweg
- Beiser, A. (1983): Atome, Moleküle, Festkörper. Braunschweig: Vieweg
- Ben-Zvi, R.; Eylon, B.-A.; Silberstein, J. (1986): Is an Atom of Copper Malleable? In: J. of Chem. Ed. 63,1, S. 64-66
- Ben-Zvi, R.; Mamlok, R.; Silberstein, J. (1989): Macro-micro relationships: a key to the world of chemistry. In: Relating macroscopic phenomena to microscopic particles: a central problem in secondary science education. Ed.: P.L. Lijnse. Utrecht: CDB Press. S. 183 - 197
- Bethge, K.; Gruber, G. (1990): Physik der Atome und Moleküle - Eine Einführung. Weinheim: VCH
- Bethge, T. (1988): Aspekte des Schülervorverständnisses zu grundlegenden Begriffen der Atomphysik. Dissertation, Universität Bremen
- Boese, R. (1989): Kann man chemische Bindungen sehen? in: Chemie in unserer Zeit, 23,3 S. 77-85
- Bube, R.H. (1981): Electrons in Solids. New York, Academic Press
- Cassens, H. (1990): Anwendungen zum Potentialtopfkonzept - unpolare und polare Atombindung. In: W. Kuhn (Hrsg.): Vorträge der Frühjahrstagung 1990 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Giessen.
- Cassens, H. (1991): Anwendungen der Quantenphysik: Erklärung von Stoffeigenschaften mit Hilfe des Potentialtopfmodells. In: Hrsg.: GDCP; Zur Didaktik der Physik und Chemie, Vorträge auf der Tagung für Didaktik der Chemie und Physik 1991 in Hamburg, Kiel
- Cassens, H. (1992): Anwendungen quantenphysikalischer Erkenntnisse im Unterricht (Zur Veröffentlichung vorgesehen im Sammelband "Quantenphysik" Hrsg.: H. Fischler)

- Christen, H.-R. (1970): Die Bedeutung der Atommodelle für den Unterricht. Die Einführung des Kugelwolkenmodells. in: Der Chemieunterricht 1, Heft 1, Themenheft: Atommodelle im Chemieunterricht, S. 21-34
- Cohen, M.L.; Chelikowsky, .R. (1980): Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors. Springer series in solid-state science;75. Berlin, Springer
- Dirac, P.A.M. (1929): Quantum mechanichs of many-electron systems. In: Proc. Roy. Soc. London A 123
- Döring, W. (1973): Atomphysik und Quantenmechanik, Bd. I Grundlagen. Berlin: De Gruyter
- Duit, R. et. al. (1981): Unterricht Physik, Köln
- Feynman, P. (1988): Vorlesungen über Physik, Band III: Quantenmechanik. Oldenbourg, München
- Fischler, H. (1988): Quantenphysik in der Schule: Tendenzen der didaktischen Diskussion und Aufgaben der Fachdidaktik. Berlin, Manuskript
- Fischler, H. et. al. (1989): Einführung in die Quantenphysik. Berlin, Pädagogisches Zentrum
- Försterling, H.-D.; Kuhn, H. (1983): Moleküle und Molekülanhäufungen - Eine Einführung in die physikalische Chemie. Berlin: Springer
- Glaserfeld, E. von (1987): Wissen, Sprache und Wirklichkeit; Braunschweig
- Glaserfeld, E. von (1989): Cognition, Construction of Knowledge, and Teaching; in: Synthese 80, S. 137
- Haberditzl, W. (1972): Bausteine der Materie und chemische Bindung. Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
- Haken, H.; Wolf, H.C. (1983): Atom- und Quantenphysik - Eine Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen. 2. Aufl. Berlin: Springer
- Heilbronner, E.; Bock, H. (1978): Das HMO-Modell und seine Anwendung Bd. 1: Grundlagen und Handhabung, 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie
- Hook, J.R.; Hall, H.E. (1991): Solid State Physics. 2nd Ed.. Chichester, Wiley
- Jaeckel, M.; Risch, K. (1988): Chemie heute - Sekundarbereich II; Hannover: Schroedel
- Jung, W. (1979): Aufsätze zur Didaktik der Physik und Wissenschaftstheorie; Frankfurt
- Jung, W.; Wiesner, H. (1985) Ansprüche über Quantenmechanik - Anspruch und Realität; in: physica didactica 12,3
- Kittel, Ch. (1989): Einführung in die Festkörperphysik. 8. Aufl. München: Oldenbourg
- Koonin, S.E. (1986): Computational Physics. Menlo Park: Benjamin/Cummings

- Kubli, F. (1987): Interesse und Verstehen in Physik und Chemie, Köln 1987
- Kuhn, T.S. (1967): Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen; Frankfurt
- G. Ledermann, M. O'Malley (1990): Students' Perceptions of Tentativeness in Science: Development, Use, and Source of Change; in Science Education, 74, S.225 -240
- Lijnse, P.L. (1989): Macro-micro: What to discuss? In: Relating macroscopic phenomena to microscopic particles: a central problem in secondary science education. Ed.: P.L. Lijnse. Utrecht: CDB Press. S. 6 - 11
- Niedderer, H.; Schecker, H. et. al. (1982): Ziele und Methodik eines wissenschaftstheoretisch orientierten Physikunterrichts. Der Physikunterricht 16, Heft 2, 58-71
- Niedderer, H. (1983): Mechanische Analogieexperimente für Wellenfunktionen in verschiedenen Potentialtöpfen. In W. Kuhn (Hrsg.): Vorträge der Frühjahrstagung 1983 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Giessen. S. 516 - 527
- Niedderer, H. (1984): Stehende Seilwellen mit variabler Massendichte zur eindimensionalen Simulation der y-Funktion im H-Atom. Der Physikunterricht 15, Heft 1, 64-68
- Niedderer, H. (1987a): Die chemische Bindung im H_2^+ -Molekül - veranschaulicht und berechnet mit zwei einfachen Potentialtopfmodellen. In W. Kuhn (Hrsg.): Didaktik der Physik, Vorträge Physikertagung Berlin
- Niedderer, H. (1987b): A Teaching Strategy Based on Students' Alternative Frameworks - Theoretical Concept and Examples. Second International Seminar, Cornell University 1987
- Niedderer, H.; Bethge, T.; Schernau, M. (1987): Simulationsprogramme zum wellenmechanischen Atommodell. Universität Bremen
- Niedderer, H. (1989): Qualitative and Quantitative Methods of Investigating Alternative Frameworks of Students - with Results from Atomic Physics and other Subject Areas. Paper presented to the AAAS-Meeting in San Francisco
- Niedderer, H.; Bethge, Th.; Cassens, H. (1989): A Simplified Quantum Model: A Teaching Approach and Evaluation of Understanding. In: Relating macroscopic phenomena to microscopic particles: a central problem in secondary science education. Ed.: P.L. Lijnse. Utrecht: CDB Press. S. 67 - 80
- Niedderer, H. (1990): Atomphysik mit anschaulichem Quantenmodell. In: W. Kuhn (Hrsg.): Vorträge der Frühjahrstagung 1990 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Giessen.
- Niedderer, H.; Bethge, Th.; Cassens, H. (1990): A Simplified Quantum Model - a Teaching Approach and Evaluation of Understanding in: P. Licht (Ed.) Relating Macroscopic Phenomena to Microscopic Particles; a Central Problem in Secondary Science Education. Utrecht 1990

- Niedderer, H. (1991): Eine Unterrichtsfallstudie zur Atomphysik, in: H. Wiesner (Hrsg.); Aufsätze zur Didaktik der Physik II, Festschrift zum 65. Geburtstag von Walter Jung; physica didactica Sonderausgabe; S. 173 - 188
- Nuffield (1981): Nuffield Advanced Science, Students' Book and Teachers' guide, Unit 10: Waves, particles, and atoms. Essex: Longman
- Primas, H.; U. Müller-Herold (1984): Elementare Quantenchemie, Stuttgart: Teubner
- Primas, H. (1985): Kann Chemie auf Physik reduziert werden? In: Chemie in unserer Zeit 19, Nr. 4, 109-119, Nr. 5, 160-166
- Schecker, H. (1986): Einführung in die Quantenphysik des Elektrons in einem Grundkurs 13. Bremen, 2. Staatsexamensarbeit
- Schmidtke, H.-H. (1987): Quantenchemie. Weinheim: VCH
- Schpolski, E.W. (1957): Atomphysik I, 2. Aufl., Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
- Schulze, G. (1974): Metallphysik. Wien: Springer-Verlag
- Sommerfeld, A. (1928): Atombau und Spektrallinien - Wellenmechanischer Ergänzungsband. Braunschweig: Vieweg
- Süssman, G. (1963): Einführung in die Quantenmechanik - Band I: Grundlagen. Mannheim: Bibliographisches Institut Hochschultaschenbücher
- G. VOLLMER (1989): Alltagsvorstellungen und naturwissenschaftliches Denken - erkenntnis- und wissenschaftstheoretische Überlegungen; in: GDGP- Tagungsband, Zur Didaktik der Chemie und Physik, Alsbach
- G. VOLLMER (1990): Didaktische Konsequenzen der Wissenschaftstheorie; in: PdN / Physik 39, 2 S. 19
- Wiesner, H. (1989 a): Beiträge zur Didaktik des Unterrichts über Quantenphysik in der Oberstufe. Essen: Westarp
- Wiesner, H. (1989 b): Bemerkungen zum quantenmechanischen Zustandsbegriff und dem linearen Potentialtopf. In: physica didactica 16, Heft 3, 20 - 34