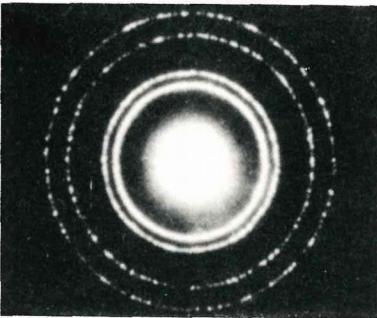




B 410.1. Linienspektrum des Wasserstoffs und Versuchsaufbau zu seiner Erzeugung

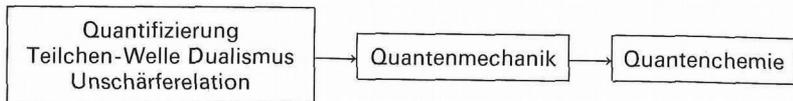


B 410.2. Beugungsmuster eines Elektronenstrahls bei der Durchdringung einer dünnen Aluminiumfolie



B 410.3. Komplementarität in der Graphik (Reiter von M.C. ESCHER)

I. Quantenmechanik und Quantenchemie



Das obige Schema zeigt die Wurzeln, die zur Quantenmechanik, einer sehr allgemeinen Theorie, geführt haben. Aus der Quantenmechanik wurde durch die Einführung vereinfachender Näherungen die Quantenchemie entwickelt, zu der auch das Orbital-Modell gehört.

Im Jahr 1900 erkannte der deutsche Physiker MAX PLANCK¹, dass die Energie eines rotglühenden Körpers in Form von winzigen Energiepaketen oder Quanten der Energie $E = h \cdot \nu$ ausgestrahlt wird. Die Vorstellung von der **Quantifizierung der Energie** ermöglichte es, zwei wichtige, bereits bekannte experimentelle Beobachtungen zu erklären: den photoelektrischen Effekt und die Linienspektren der Atome. Beim *photoelektrischen Effekt* schlagen Lichtquanten (Photonen) bestimmter Energien Elektronen aus Metall-Atomen heraus. Da die Energie der Photonen quantifiziert ist, kann es bereits bei schwachem Blaulicht zur Ionisierung von Metall-Atomen kommen, während selbst intensives Rotlicht keine Wirkung zeigt. ALBERT EINSTEIN² erhielt im Jahr 1921 für diese Deutung des photoelektrischen Effekts den Nobelpreis.

Der dänische Physiker NIELS BOHR³ erklärte die *Linienspektren der Atome* (B 410.1.) dadurch, dass auch die Energie der Elektronen im Atom quantifiziert ist. Bei der Absorption von Energiequanten gehen Elektronen aus niedrigeren in höhere Energiezustände über; beim Rücksprung in die niedrigeren Energiezustände wird Energie in Form von Energiequanten ausgestrahlt. Da nur bestimmte Energiezustände erlaubt sind, werden auch nur Energiequanten bestimmter Wellenlängen absorbiert bzw. emittiert. Jeder Linie im Atomspektrum entsprechen Lichtquanten einer bestimmten Wellenlänge. BOHR entwickelte im Jahr 1913 ein Atom-Modell, wonach Elektronen einer bestimmten Energie auf einer exakt definierten Bahn um den Kern kreisen.

Elektronen verhalten sich bei bestimmten Experimenten wie ein Strahl aus Teilchen, z.B. dann, wenn sie sich in der Bildröhre des Fernsehers bewegen und auch dann, wenn sie auf dem Schirm aufliegend, dort Teilchen zum Leuchten bringen. In anderen Experimenten verhalten sich Elektronen dagegen ähnlich wie eine Folge von Wellen, so z.B., wenn sie am Atomgitter einer dünnen Metall-Folie gebeugt werden und sich danach wieder überlagern (B 410.2.). Man spricht vom **Teilchen-Welle-Dualismus**. Das Elektron ist aber weder Teilchen noch Welle. Es ist eine Erscheinungsform der Materie, die sich uns wie ein Teilchen oder wie Wellen darstellen kann, je nachdem, welches Experiment wir damit durchführen. Die Teilchen-Eigenschaft und die Wellen-Eigenschaft sind komplementäre, d.h. einander widersprechende Eigenschaften. Wir müssen beim Elektron diese komplementären Eigenschaften gleichwohl zulassen, weil wir es sonst nicht vollständig charakterisieren können (vgl. B 410.3.).

Die Ausstattung von Quantenobjekten mit komplementären Eigenschaften wird als **Komplementaritätsprinzip** bezeichnet und ist prägendes Merkmal der Denkweise in der Quantenmechanik. Die darauf aufbauende Logik hat mit der Logik, an die wir gewöhnt sind, wenig gemeinsam.

Dies wird noch deutlicher, wenn wir die im Jahr 1927 von WERNER HEISENBERG⁴ aufgestellte **Unschärferelation** betrachten. Danach ist es prin-

¹ MAX PLANCK (1858 bis 1947), deutscher Physiker, Nobelpreisträger für Physik 1918

² ALBERT EINSTEIN (1879 bis 1955), deutscher Physiker jüdischer Abstammung, das Genie des 20. Jahrhunderts, Urheber der Formel $E = mc^2$, Nobelpreis für Physik 1921. EINSTEIN wurde in Ulm geboren und emigrierte im Jahr 1933 in die USA (vgl. auch B 376.1.).

³ NIELS HENRIK DAVID BOHR (1885 bis 1962), dänischer Physiker, Nobelpreis für Physik 1922

⁴ WERNER HEISENBERG (1901 bis 1976), deutscher Physiker, Nobelpreis für Physik 1932

ziell nicht möglich, gleichzeitig den Ort und den Impuls $m \cdot v$ (m : Masse; v : Geschwindigkeit) eines Elektrons mit beliebiger Genauigkeit zu bestimmen, selbst wenn man über die dafür notwendige Apparatur verfügen würde. Gäbe es ein Supermikroskop, mit dem man Elektronen sichtbar machen könnte, so müsste man darin einen sehr kurzwelligen Lichtquant und das Elektron zum Zusammenstoß bringen. Beim Stoß würde das Elektron seinen Impuls ändern und wir könnten nicht beliebig genau sagen, welchen Impuls das „gesehene“ Elektron beim Stoß hatte.

Die Konsequenz der Unschärferelation ist, dass auch eine genaue Festlegung der Bahn, auf der ein Elektron um den Kern kreist, gar nicht möglich ist. In der **Quantenmechanik** ist es auch unzulässig, ein Elektron als isoliert zu betrachten. Es hängt mit allen anderen Elementarteilchen aus dem ganzen Universum in irgendeiner Weise zusammen. Erst die Vernachlässigung vieler dieser Zusammenhänge macht es möglich, im Rahmen der **Quantenchemie** zu Modellen zu gelangen, die bei der Erklärung von Stoffeigenschaften und von Reaktionen nützlich sind.

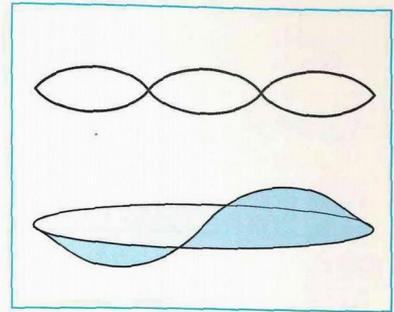
II. Atom-Orbitale¹

Betrachtet man ein Atom als isoliertes System, so kann man diejenigen räumlichen Bereiche im Atom berechnen, in denen sich ein Elektron bestimmter Energie sehr wahrscheinlich aufhält. Für solche Bereiche hat sich die Bezeichnung **Atom-Orbitale AO** durchgesetzt. Der Rechenansatz für die Berechnung der Orbitale ist die Beschreibung der Elektronenbewegung als Schwingung. Eine schwingende Saite (eindimensionales System) oder eine schwingende Seifenhaut (zweidimensionales System) werden durch gegebene Randbedingungen, z. B. die Länge der Saite bzw. die Form und die Größe des Rings, in dem die Seifenhaut hängt, so beeinflusst, dass nur bestimmte Schwingungsenergien möglich sind und es zur Ausbildung von stehenden Wellen kommt (B 411.1.). Das Elektron im Atom kommt einem dreidimensionalen schwingenden System gleich. Die Randbedingungen werden durch das elektrische Feld des Atomkerns vorgegeben.

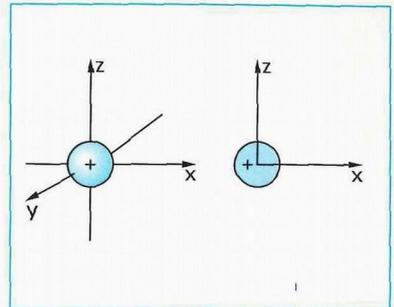
Für das Wasserstoff-Atom hat der österreichische Physiker ERWIN SCHRÖDINGER² im Jahr 1926 eine Gleichung aufgestellt und gelöst. Auch hierbei zeigte sich, dass Lösungen nur dann möglich sind, wenn die Energie des Elektrons, die in der SCHRÖDINGER-Gleichung als Parameter vorkommt, ganz bestimmte Werte annimmt. Bei dieser Beschreibung ergibt sich die Quantifizierung der Energie des Elektrons im Atom also als mathematische Bedingung für die Existenz von Lösungen der Wellengleichung.

Die Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung sind Wellenfunktionen und haben keine reelle Bedeutung. Das Quadrat der Wellenfunktion an einer bestimmten Stelle im Atom gibt aber die **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** des Elektrons an dieser Stelle an. Somit lassen sich mathematisch (durch Integration des Quadrats der Wellenfunktion über den gesamten Raum) räumliche Bereiche eingrenzen, in denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons groß ist, z. B. größer als 90%. Die erste Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für das Wasserstoff-Atom, entsprechend dem niedrigsten Energiewert des Elektrons, ergibt das in B 411.2. dargestellte Orbital. Es wird als 1s-Orbital bezeichnet und ist kugelsymmetrisch. Die **Elektronendichte oder Aufenthaltswahrscheinlichkeit** des Elektrons ist innerhalb der dargestellten Kugelfläche groß (z. B. 90%), außerhalb nimmt sie sehr schnell ab.

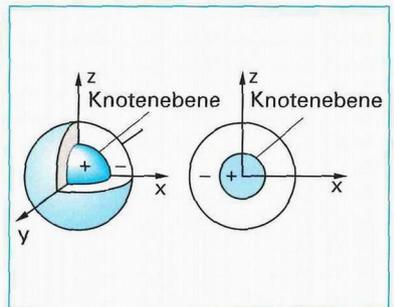
Für den nächsthöheren Energiewert erhält man das 2s-Orbital (B 411.3.). Es ist auch kugelsymmetrisch, aber das Elektron, das diesen Energiewert hätte, hielte sich im Mittel in einer größeren Entfernung vom Kern auf. Dieses Orbital



B 411.1. Stehende eindimensionale und zweidimensionale Wellen



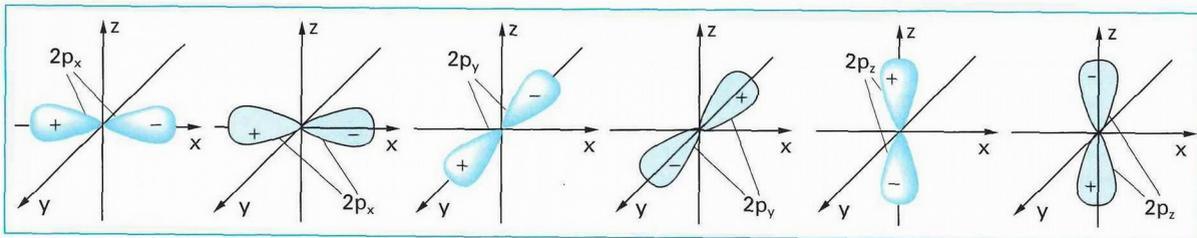
B 411.2. 1s-Orbital in räumlicher Darstellung und als zweidimensionaler Schnitt. Das Pluszeichen gibt das Vorzeichen der Wellenfunktion an und nicht eine Ladung.



B 411.3. 2s-Orbital in räumlicher Darstellung und im zweidimensionalen Schnitt. An der Knotenebene wechselt die Wellenfunktion das Vorzeichen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist dort gleich Null.

¹ *Orbital* bedeutet im Englischen Planetenumlaufbahn. In der Quantenmechanik ist ein Orbital eine mathematische Funktion, also ein abstrakter Begriff. Wir gehen hier aber auf die in der Chemie eingebürgerte Bedeutung des Orbital-Begriffs ein.

² ERWIN SCHRÖDINGER (1887 bis 1961), österreichischer Physiker, Nobelpreis für Physik 1933



B 412.1. $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbital jeweils in räumlicher Darstellung und in zweidimensionalem Schnitt

hat zwei Teile, einen äußeren und einen inneren. Dazwischen ist eine so genannte **Knotenebene**, auf der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gleich Null ist. Zur Unterscheidung werden die beiden Orbital-Teile mit Vorzeichen belegt. Es ist gleich, ob das so geschieht wie in B 411.3. oder umgekehrt. Entscheidend ist, dass sich das Vorzeichen an der Knotenfläche umkehrt, weil die zugrunde liegende Wellenfunktion dort ihr Vorzeichen ändert. Alle folgenden Orbitale bestehen ebenfalls aus Teilen, die durch Knotenebenen getrennt und mit Vorzeichen belegt sind. Bei der Ausbildung von Molekül-Orbitalen aus Atom-Orbitalen sind diese Vorzeichen von Bedeutung.

Für den nächsthöheren Energiewert des Elektrons im Wasserstoff-Atom ergeben sich drei energiegleiche Orbitale, das $2p_x$ -, das $2p_y$ - und das $2p_z$ -Orbital (B 412.1.). Sie sind nicht kugelsymmetrisch, sondern jeweils rotationssymmetrisch zur x -, y - bzw. z -Achse des Koordinatensystems. Sie bestehen jeweils aus zwei Orbitalappen. Auch hier unterscheidet man die durch die Knotenebene getrennten Orbital-Teile durch Vorzeichen.

III. Quantenzahlen und Periodensystem

Für höhere Energiewerte erhält man beim Wasserstoff-Atom außer s - und p -Orbitalen auch d - und f -Orbitale. Diese zeichnen sich durch noch mehr Knotenebenen und Orbitalappen als die p -Orbitale aus. Man kann jedes Orbital durch einen Satz aus drei so genannten Quantenzahlen kennzeichnen: Die **Hauptquantenzahl** n gibt die Energieschale (von K bis Q) an und nimmt die Werte 1, 2, 3, ... an.

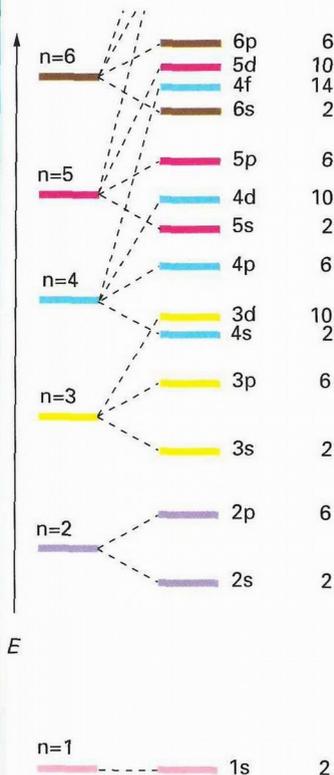
Die **Nebenquantenzahl** l untergliedert die Orbitale einer Schale in Klassen von Orbitalen verschiedener Energie und verschiedener Form. Für einen gegebenen Wert von n nimmt l alle Werte von 0 bis $n-1$ an.

Die **magnetische Quantenzahl** m trägt dem Verhalten des Elektrons im magnetischen Feld Rechnung und nimmt für jedes l alle ganzzahligen Werte von $-l$ bis $+l$, einschließlich den Wert 0 an. Auf diese Weise ergeben sich somit ein s -Orbital, drei p -Orbitale, fünf d -Orbitale und sieben f -Orbitale (Tab. 412.1.).

n	l	m	Bezeichnung
1	0	0	1s-Orbital
2	0	0	2s-Orbital
	1	-1; 0; +1	2p-Orbitale
3	0	0	3s-Orbital
	1	-1; 0; +1	3p-Orbitale
	2	-2; -1; 0; +1; +2	3d-Orbitale

Tab. 412.1. Quantenzahlen und Orbitale (f -Orbitale treten erst für $n=4$ und $l=3$ auf; m nimmt dann die Werte $-3, -2, -1, 0, 1, 2$ und 3 an).

Hauptquantenzahl	Orbitaltyp	Maximale Anzahl der Elektronen
$n=1$	1s	2
$n=2$	2s	2
	2p	6
$n=3$	3s	2
	3p	6
	3d	10
$n=4$	4s	2
	4p	6
	4d	10
	4f	14
$n=5$	5s	2
	5p	6
	5d	10
	5f	14
	5g	18
$n=6$	6s	2
	6p	6
	6d	10
	6f	14
	6g	18
	6h	22



B 412.2. Energetische Anordnung der Orbitale von 1s bis 6p (nicht maßstabsgetreu)

Die in steigender Reihenfolge angeordneten erlaubten Energieniveaus und die dazugehörigen Orbitaltypen sind in B 412.2. angegeben. Sie wurden für das Wasserstoff-Atom berechnet, gelten aber in guter Näherung auch für die Atome anderer Elemente. Bei allen Systemen mit mehr als einem Elektron ist eine vierte Quantenzahl, die **Spinquantenzahl s** von Bedeutung. Sie nimmt nur die Werte $+1/2$ und $-1/2$ an und kennzeichnet den Spin des Elektrons¹. Nach dem **PAULI-Verbot** (oder **PAULI-Prinzip**) dürfen in einem Atom keine Elektronen existieren, bei denen alle vier Quantenzahlen n , l , m und s gleich sind. Jedes Orbital ist also voll besetzt, wenn sich darin zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin befinden. Die Besetzung der Orbitale mit Elektronen erfolgt **von unten nach oben**, d. h. Orbitale mit niedriger Energie werden vor denen mit höherer Energie aufgefüllt. Die **HUNDSche Regel** legt fest, wie Orbitale gleicher Energie, z. B. die drei $2p$ -Orbitale, aufgefüllt werden: Zuerst wird jedes Orbital mit einem Elektron besetzt. Dann beginnt die Auffüllung mit einem zweiten Elektron entgegengesetzten Spins. Der Aufbau des Periodensystems der Elemente lässt sich mit Hilfe der energetischen Reihenfolge der Orbitale (B 412.2.) und der genannten Regeln beim Auffüllen der Orbitale mit Elektronen erklären.

Bei **Hauptgruppenelementen** werden s - und p -Orbitale aufgefüllt, bei **Übergangselementen** (oder **Nebengruppenelementen**) d -Orbitale und bei **inneren Übergangselementen** (bei **Lanthanoiden** und **Actinoiden**) f -Orbitale. Es gibt demnach immer 8 Hauptgruppenelemente pro Periode (Ausnahme: 1. Periode), ab der 4. Periode jeweils 10 Nebengruppenelemente, bei der 6. Periode 14 Lanthanoide und bei der 7. Periode 14 Actinoide. Dass die Nebengruppenelemente erst in der 4. Periode und die inneren Übergangselemente sogar erst in der 6. Periode auftreten, liegt an der energetischen Anordnung der entsprechenden d - bzw. f -Orbitale. Im Periodensystem beginnt immer dann eine neue Periode, wenn bei Orbitalen einer neuen Hauptquantenzahl n die Auffüllung mit Elektronen beginnt. Eine Periode schließt immer mit einem Edelgas ab, bei dessen Atomen die Elektronenkonfiguration $ns^2 np^6$ lautet. In B 413.1. sind die **Elektronenkonfigurationen** für die ersten 10 Elemente angegeben. Dabei werden das Energieprinzip, das PAULI-Prinzip und die HUNDSche Regel bei der Auffüllung der Orbitale mit Elektronen verdeutlicht.

IV. Molekül-Orbitale

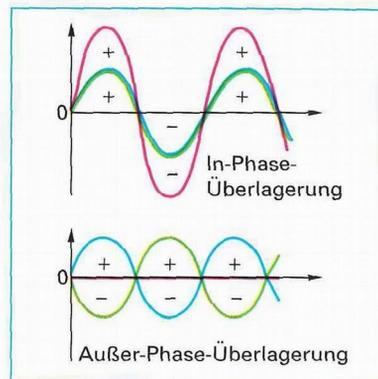
Bei der quantenchemischen Beschreibung von Molekülen geht man davon aus, dass die Elektronenbewegung getrennt von der Bewegung der Atomkerne betrachtet werden kann (**BORN-OPPENHEIMER-Näherung**). Weiterhin nimmt man an, dass einfach besetzte Atom-Orbitale der Valenzschalen der Atome zu einer Wechselwirkung kommen, deren Ergebnis die Ausbildung von Molekül-Orbitalen ist. Es gibt mathematische Verfahren, mit denen Molekül-Orbitale berechnet werden können.

Wir kommen zu einer stark vereinfachten, aber nützlichen Vorstellung über die Bildung von Molekül-Orbitalen, wenn wir uns die Überlagerung zweier eindimensionalen Wellen vor Auge führen (B 413.2.). Eine In-Phase-Überlagerung, bei der die beiden Wellen gleichzeitig eine positive bzw. negative Amplitude haben, ergibt eine Welle mit vergrößerter Amplitude. Die Außer-Phase-Überlagerung führt dagegen zu einer Auslöschung der Wellen, d. h. zur Amplitude Null.

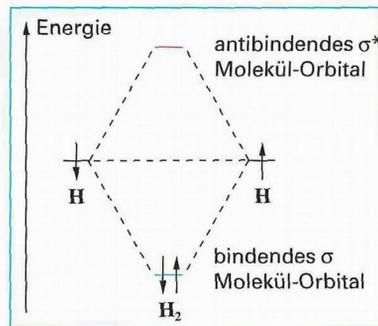
Analog führt die Überlagerung der beiden $1s$ -Orbitale zweier sich annähernder Wasserstoff-Atome zu einem **bindenden Molekül-Orbital** bzw. zu einem **antibindenden Molekül-Orbital**, je nachdem, ob die Überlagerung In-Phase oder Außer-Phase erfolgt (B 414.1.).

Elemente	Elektronenkonfiguration	Kästchenschema
H	$1s^1$	
He	$1s^2$	
Li	$1s^2 2s^1$	
Be	$1s^2 2s^2$	
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	

B 413.1. Die ersten 10 Elemente des PSE und die Elektronenkonfiguration ihrer Atome

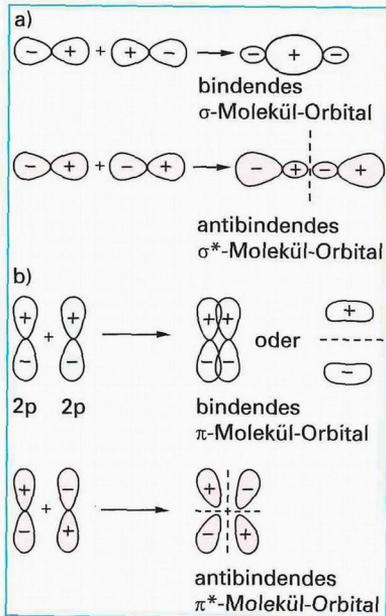


B 413.2. Überlagerung eindimensionaler Wellen. Die resultierende Welle ist jeweils rot gezeichnet.



B 413.3. Relative Energien der Orbitale bei Wasserstoff-Atomen und beim Wasserstoff-Molekül und ihre Besetzung mit Elektronen

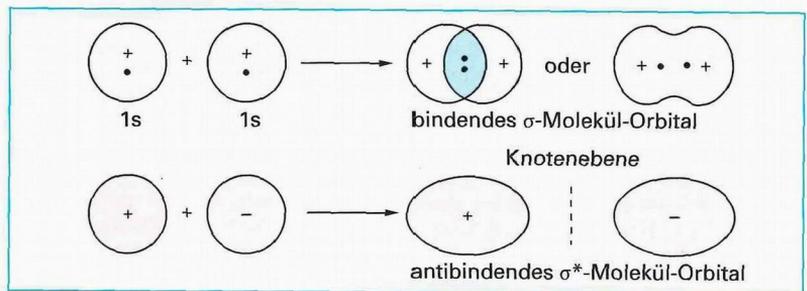
¹ von *to spin* (engl.) =rotieren. Der Spin ist eine Eigenschaft des Elektrons (und anderer Elementarteilchen), die man durch die Eigendrehung um die eigene Achse, in die eine oder die andere Richtung, veranschaulichen kann.



B 414.2. In-Phase- und Außer-Phase-Überlappung zweier p-Orbitale. Die gestrichelten Linien stellen Knotenebenen dar.

Erfolgt die Überlappung entlang der Symmetrieachse, bilden sich ein σ - und ein σ^* -MO a).

Bei einer Überlappung wie in b) kommt es zu einem π - und zu einem π^* -MO.



B 414.1. In-Phase- (oben) und Außer-Phase-Überlappung (unten) zweier 1s-Orbitale. Die Punkte stellen die Elektronen dar.

Beim bindenden Molekül-Orbital wird die Amplitude der Wellenfunktion im Raum zwischen den Kernen verstärkt, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kernen entsprechend erhöht. Im oberen Teil aus B 414.1. wurde willkürlich das positive Vorzeichen benutzt; es hätte ebenso gut mit negativen Vorzeichen verfahren werden können. Im unteren Teil müssen die Vorzeichen verschieden sein. Beim antibindenden Molekül-Orbital ist die Amplitude der Wellenfunktion zwischen den Kernen gleich Null, ebenso die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Elektronen. Es gibt eine Knotenebene zwischen den Kernen.

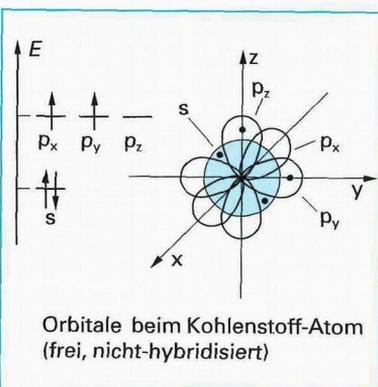
Die Ausbildung von Molekül-Orbitalen aus Atom-Orbitalen wird oft als „Verschmelzung“ der Atom-Orbitale zu Molekül-Orbitalen bezeichnet, wenn gleich hier nicht zwei Orbitale zu einem verschmelzen, sondern sich vielmehr zu zwei neuen umbilden. Das bindende Molekül-Orbital ist energieärmer als die beiden verschmolzenen 1s-Orbitale, das antibindende Molekül-Orbital ist energiereicher (B 413.3.). Die beiden Elektronen eines Wasserstoff-Moleküls befinden sich im bindenden Molekül-Orbital, weil das Molekül nur dann eine niedrigere Gesamtenergie als die beiden getrennten Atome hat.

Man könnte fragen, wozu das antibindende Molekül-Orbital überhaupt gut sein soll. Gibt es Hinweise, die diesem „Phantom“ eine Existenzberechtigung geben? Es gibt sie. Trifft ein UV-Lichtquant, dessen Energie genau der Energiedifferenz zwischen dem antibindenden und dem bindenden Molekül-Orbital entspricht, auf ein Wasserstoff-Molekül, so kann er von diesem absorbiert werden und ein Elektron in das antibindende Molekül-Orbital anheben. Ein auf diese Weise angeregtes Wasserstoff-Molekül zerfällt in Atome, weil es jetzt keine energetische Begünstigung gegenüber getrennten Atomen hat.

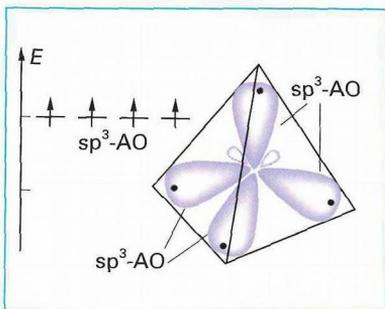
Bei Molekülen mit Doppelbindungen kommt es auf die in B 414.2. angegebene Weise zur Überlappung von p-Orbitalen und zur Ausbildung von Molekül-Orbitalen, bei denen das bindende π -MO aus zwei und das antibindende π^* -MO aus vier Teilen besteht. Moleküle mit einer oder mehreren Doppelbindungen erfahren bei der Absorption von Lichtquanten Anhebungen von Elektronen aus bindenden Molekül-Orbitalen in antibindende, ohne danach in Bruchstücke zu zerfallen. Sie können in diesen angeregten Zuständen eine bestimmte Zeit existieren und z.B. Umwandlungen unterliegen, die ohne die Besetzung der antibindenden Molekül-Orbitale nicht möglich wären.

V. Molekül-Orbitale in Alkan-Molekülen und in Alken-Molekülen

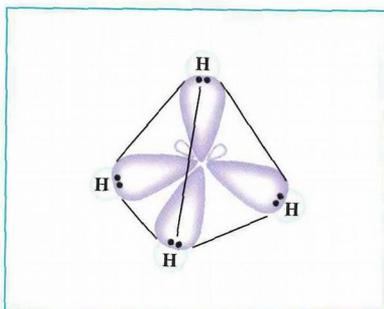
Für die vier Valenzelektronen eines freien Kohlenstoff-Atoms lassen sich vier Atom-Orbitale berechnen: das kugelsymmetrische 2s-Orbital und die drei hantelförmigen 2p-Orbitale (B 411.3. und B 412.1.). In B 414.3. sind die Orbitale, ihre relativen Energien und ihre Besetzung mit Elektronen angegeben. Um die Bindungsverhältnisse in Molekülen zu erklären, nimmt man an, dass die Atom-Orbitale aus der Valenzschale der Kohlenstoff-Atome ihre Energien ganz oder teilweise angleichen. Dies kommt einer Wechselwirkung und



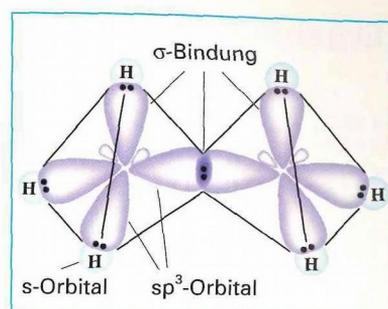
B 414.3. Orbitale des Kohlenstoff-Atoms (frei, nicht hybridisiert)



B 415.1. sp^3 -Hybridisierung beim Kohlenstoff-Atom



B 415.2. Überlappungen der Atom-Orbitale im Methan-Molekül



B 415.3. Überlappungen der Atom-Orbitale im Ethan-Molekül

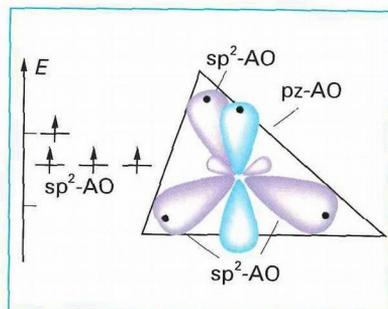
Durchmischung der Orbitale ein- und desselben Atoms gleich. Man spricht von der **Hybridisierung** von Atom-Orbitalen.

Durch Anhebung eines Elektrons aus dem $2s$ -Orbital in das noch freie p_z -Orbital und Wechselwirkung der jetzt jeweils einfach besetzten vier Orbitale werden vier energiegleiche sogenannte sp^3 -Hybrid-Orbitale gebildet (B 415.1.). Jedes besteht aus zwei Orbitalloben, wobei der eine viel größer ist als der andere. Die sp^3 -Hybrid-Orbitale sind tetraedrisch im Raum angeordnet, weil so die größtmögliche Entfernung zwischen ihnen zustande kommt und somit die Abstoßung zwischen den darin befindlichen Elektronen am geringsten ist. Alle Kohlenstoff-Atome in Alkan-Molekülen und alle Kohlenstoff-Atome, die nur an Einfachbindungen beteiligt sind, haben Molekül-Orbitale, an deren Bildung sp^3 -Hybrid-Orbitale beteiligt waren.

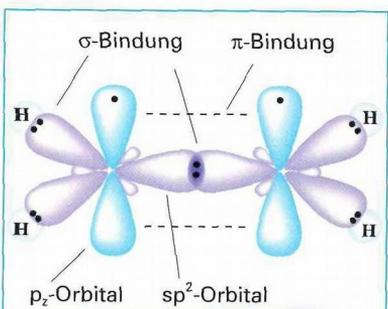
Beim Methan-Molekül kommt es durch die Überlappung und Wechselwirkung der vier sp^3 -Hybrid-Orbitale des Kohlenstoff-Atoms mit jeweils dem $1s$ -Orbital der vier Wasserstoff-Atome (B 415.2.) zur Ausbildung von vier bindenden und vier antibindenden Molekül-Orbitalen. Ihre Form ist in B 415.2. nicht mehr dargestellt, aber ebenso wie bei den Molekül-Orbitalen des Wasserstoff-Moleküls ist bei jedem bindenden Molekül-Orbital die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomkernen erhöht, während beim antibindenden Molekül-Orbital eine Knotenebene zwischen den Kernen existiert. Im Methan-Molekül ist jedes der vier bindenden Molekül-Orbitale mit je zwei Elektronen besetzt, die antibindenden Molekül-Orbitale sind leer.

Beim Ethan-Molekül kommt es durch die in B 415.3. dargestellte Überlappung insgesamt zu 7 bindenden und 7 antibindenden Molekül-Orbitalen. Da das bindende Molekül-Orbital zwischen den beiden Kohlenstoff-Atomen rotationssymmetrisch¹ zur Kernverbindungsachse ist, kann sich die eine CH_3 -Gruppe in Bezug auf die andere drehen.

Kohlenstoff-Atome, die an Doppelbindungen in Alken-Molekülen beteiligt sind, haben sp^2 -Hybridisierung (B 415.4.). Hierbei hat der Energieausgleich nur zwischen dem s -Orbital und zwei der drei p -Orbitale stattgefunden. Die drei gebildeten sp^2 -Hybrid-Orbitale sind in einer Ebene nach den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks ausgerichtet, das verbleibende unhybridisierte p -Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene (B 415.4.). Seine Energie ist etwas höher. Beim Ethen-Molekül führt die in B 415.5 angezeigte Überlappung der sp^2 -Hybrid-Orbitale zu fünf bindenden und fünf antibindenden rotationssymmetrischen¹ Molekül-Orbitalen. Aber auch die nicht-hybridisierten p_z -Orbitale kommen entlang der gestrichelten Linie zur Wechselwirkung (vgl. auch B 235.1.). Dabei bildet sich ein nicht-rotationssymmetrisches bindendes und das entsprechende antibindende Molekül-Orbital.



B 415.4. sp^2 -Hybridisierung beim Kohlenstoff-Atom



B 415.5. Überlappungen der Atom-Orbitale im Ethen-Molekül

¹ Ein Objekt ist rotationssymmetrisch zu einer Achse, wenn es bei jeder Drehung um diese Achse in sich selbst überführt wird. σ -Molekül-Orbitale sind rotationssymmetrisch, π -Molekül-Orbitale nicht.