

Diesen Artikel können Sie auch anhören, siehe: [www.spektrum.de/audio](http://www.spektrum.de/audio)



# Einstein in der Chemie

Da Elektronen in Atomen fast Lichtgeschwindigkeit erreichen können, beeinflusst die Spezielle Relativitätstheorie auch die Eigenschaften von Elementen und ihren Verbindungen. Ohne sie wäre Gold zum Beispiel nicht gelb.

Von Martin Kaupp

Die meisten Menschen halten Einsteins Spezielle Relativitätstheorie für schwer verständlich und glauben, dass sie in ihrem Alltag keine Rolle spielt. Doch sie irren sich. Den ersten Punkt widerlegen die vielen Publikationen zum Einstein-Jahr 2005, die teils in sehr anschaulicher Weise die Grundprinzipien der Theorie erläutern (siehe »Einstein und die Folgen«, Spektrum der Wissenschaft Spezial 1/2005). Diese besagt im Kern, dass die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum konstant ist und kein materielles Objekt sie je völlig erreichen kann. Je mehr es sich ihr annähert, desto stärker dehnt sich die Zeit, während es selbst gestaucht wird und seine Masse zunimmt.

Und wie steht es mit relativistischen Effekten im täglichen Leben? Wenn überhaupt jemand etwas darüber weiß, denkt er meist an komplizierte physikalisch-technische Anwendungen. So erfordert die zielgenaue Ablenkung des Elektronenstrahls in der Bildröhre eines Fernsehapparats die Berücksichtigung

der Speziellen Relativitätstheorie; denn die Elektronen können kurz vor dem Aufprall am Schirm die halbe Lichtgeschwindigkeit erreichen, sodass Abweichungen vom klassischen Verhalten bereits spürbar werden. Ein anderes Beispiel ist das *Global Positioning System* (GPS). Für die genaue Ortsbestimmung mittels Satelliten muss man sowohl die Spezielle als auch die Allgemeine Relativitätstheorie heranziehen. Schließlich fallen manchem vielleicht die Atomkraftwerke ein. Die Umwandlung von Masse in Energie bei der Kernspaltung folgt Einsteins berühmter Gleichung  $E = mc^2$ , die sich aus der Speziellen Relativitätstheorie ergibt.

Doch damit ist der Einfluss dieser Theorie auf unser Leben bei Weitem nicht erschöpft. Tatsächlich betrifft sie auch viel profanere Dinge – was seltsamerweise kaum ein Beitrag zum Einstein-Jahr erwähnt hat. Würde die Relativitätstheorie nicht gelten, gäbe es zum Beispiel weder Quecksilberthermometer noch langlebige elektrische Glühlampen, wie wir sie kennen. Auch Gold verlöre seinen gelben Glanz und wäre grauweiß wie Silber.

Selbst der wissenschaftliche Laie müsste sich eigentlich wundern, warum Quecksilber als einziges Metall bei Zimmertemperatur flüssig ist. Und dem Chemiker ergeht es nicht viel besser. Das Metall steht im Periodensystem unter Zink und Cadmium. Warum sein Schmelzpunkt so niedrig ist und bei etwa  $-39$  Grad Celsius liegt, erscheint auf den ersten Blick rätselhaft. Es erklärt sich jedoch, wenn man die Spezielle Relativitätstheorie heranzieht (siehe unten).

Tatsächlich können Elektronen nicht nur in Teilchenbeschleunigern, sondern auch in ganz normaler Materie, die aus Atomen, Molekülen oder Kristallverbänden aufgebaut ist, so hohe Geschwindigkeiten erreichen, dass sie »relativistisch« werden – wodurch unter anderem ihre Masse zunimmt. Dies gilt vor allem dann, wenn schwere Atomkerne vorliegen – wie bei Quecksilber, Wolfram oder Gold. Diese Kerne haben eine so hohe positive Ladung, dass sie Elektronen, die ihnen nahe kommen, enorm beschleunigen. Dann aber versagt die übliche, rein quantenmechanische Beschreibung des



Wegen seines gelben Glanzes ist Gold schon in frühen Kulturen – so auch bei den Thrakern, von denen dieses goldene Pferd stammt – das bevorzugte Material für Schmuck und Kultobjekte. Diese Wertschätzung verdankt es letztlich der Speziellen Relativitätstheorie: Ohne relativistische Effekte wäre es grauweiß wie Silber, das im Periodensystem der Elemente über dem Gold steht.



REGIONALHISTORISCHES MUSEUM PÄZORAD  
FOTO: WOJACIWIJSKI

▷ Aufbau von Atomen, Molekülen oder Festkörpern.

Schon 1928 vereinigte der britische Physiker Paul A.M. Dirac deshalb die Quantenmechanik mit der Speziellen Relativitätstheorie, wofür er 1933 zusammen mit Erwin Schrödinger den Nobelpreis für Physik erhielt. Am einfachen Modell eines Atoms mit der Kernladung  $Z$  und nur einem Elektron lässt sich zeigen, dass dieses in Kernnähe im Durchschnitt  $Z/1,37$  Prozent der Lichtgeschwindigkeit erreicht. Beim Quecksilberatom mit  $Z = 80$  ergibt das zum Beispiel 58 Prozent. Infolgedessen wird das Elektron um 23 Prozent schwerer. Im gleichen Verhältnis schrumpft auch sein mittlerer Abstand vom Kern. Dadurch wiederum erhöht sich die elektrostatische Anziehung zwischen beiden, und die Energie des Systems sinkt. Experten bezeichnen den Effekt als Massen-Geschwindigkeits-Kontraktion.

Pikanterweise glaubte Dirac selbst, dass relativistische Effekte in der Chemie keine nennenswerte Rolle spielten. Für die chemischen wie auch die meisten physikalischen Eigenschaften von Materialien sind nämlich die so genannten Valenzelektronen verantwortlich. Diese aber befinden sich in den Randbezirken des Atoms und geraten nur selten in die Nähe des Kerns. Deshalb sollten sie auch keine hohen Geschwindigkeiten erreichen und kaum von relativistischen Effekten beeinflusst werden.

Noch bis in die 1970er Jahre teilten die meisten Chemiker diese Ansicht. Doch dann zeichneten genauere quanten-

mechanische Berechnungen an Systemen mit schweren Atomen ein anderes Bild. Verantwortlich für das Umdenken waren Forscher wie Pekka Pyykkö von der Universität Helsinki (Finnland) und Ian P. Grant von der Universität Oxford (Großbritannien) sowie der Franzose Jean-Pierre Desclaux und der Amerikaner Kenneth S. Pitzer (beide inzwischen verstorben). Sie konnten zeigen, dass auch kurze Aufenthalte in Kernnähe ausreichen, um erhebliche relativistische Effekte bei den äußeren Elektronen hervorzurufen. Hinzu kommen indirekte Einflüsse: Die inneren Elektronen, die der Massen-Geschwindigkeits-Kontraktion unterliegen, interagieren mit den äußeren und geben die Effekte so an diese weiter.

## Elektronenwolken um den Kern

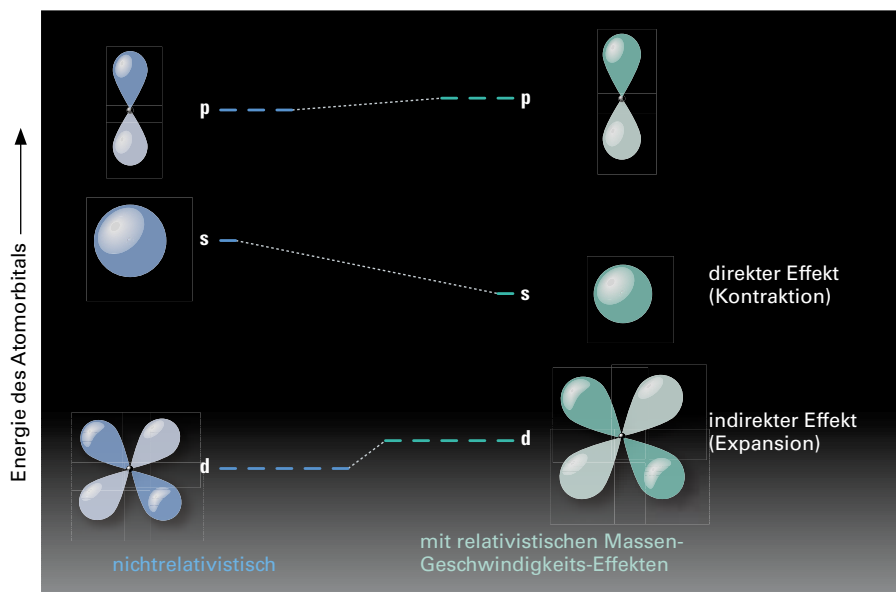
Um die Zusammenhänge im Einzelnen zu verstehen, müssen wir zunächst allerdings den Aufbau der Elektronenhülle in Atomen genauer betrachten. Schon 1913 stellte Nils Bohr sein berühmtes halb-klassisches Atommodell auf. Darin bewegen sich die Elektronen auf kreisförmigen Bahnen, die durch eine Hauptquantenzahl  $n$  gekennzeichnet sind, um den Kern. Wenig später berücksichtigte Sommerfeld auch elliptische Bahnen. Für sie führte er eine Nebenquantenzahl  $l$  ein, die alle Werte zwischen  $0$  und  $n-1$  annehmen kann. Je nach diesem Wert sprechen die Chemiker von  $s$ - ( $l=0$ ),  $p$ - ( $l=1$ ),  $d$ - ( $l=2$ ) und  $f$ -Elektronen ( $l=3$ ).

Gemäß Heisenbergs Unschärferelation lassen sich Ort und Impuls eines Elek-

trons allerdings nicht beliebig genau angeben. Deshalb gibt es die von Bohr postulierten Bahnen nicht wirklich. Die Bewegung eines Elektrons ist vielmehr durch seine quantenmechanische Wellenfunktion bestimmt, die keine genauen Ortskoordinaten zu einem gegebenen Zeitpunkt liefert. Ihr Quadrat ergibt lediglich Wahrscheinlichkeiten dafür, dass sich das Teilchen jeweils an einem bestimmten Punkt befindet. An die Stelle der Bahnen sind deshalb heute so genannte Orbitale getreten. Sie entsprechen dem Raumbereich, in dem sich das Elektron mit hoher Wahrscheinlichkeit aufhält (der genaue Wert variiert je nach Darstellung zwischen 50 und 99 Prozent).

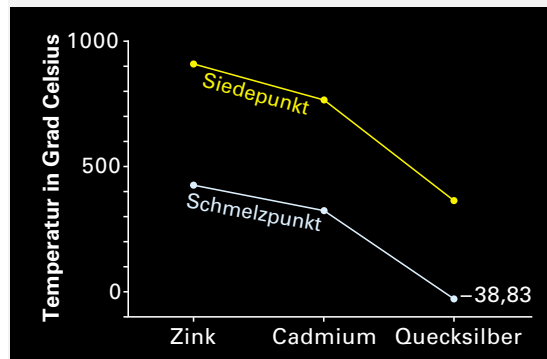
Bei  $s$ -Elektronen haben die Orbitale Kugelsymmetrie. Doch nimmt ihre Komplexität mit steigender Nebenquantenzahl zu, weil jeweils eine ebene Knotenfläche hinzukommt, die durch den Atomkern verläuft und in der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit null ist. So haben die  $p$ -Elektronen hantelförmige Orbitale. Bei den  $d$ - und  $f$ -Elektronen wird die Geometrie noch vertrackter. Wichtig für unsere Betrachtungen ist jedoch nur, dass für steigende Nebenquantenzahlen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe immer weiter sinkt. Ein  $s$ -Elektron kommt also öfter dicht am Kern vorbei als ein  $p$ - und dieses wiederum öfter als ein  $d$ -Elektron und so weiter.

Direkte relativistische Effekte sind deshalb bei  $s$ -Elektronen am ausgeprägtesten. Durch Massen-Geschwindigkeits-Kontraktion verringert sich ihr mittlerer



Wenn Elektronen in der Hülle schwerer Atomkerne dem Kern nahe kommen, können sie fast Lichtgeschwindigkeit erreichen. Dadurch erhöht sich gemäß der Speziellen Relativitätstheorie ihre Masse, während ihr mittlerer Abstand vom Kern abnimmt. Entsprechend schrumpft das zugehörige Orbital und seine Energie sinkt. Das gilt vor allem für sogenannte  $s$ -Elektronen, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern relativ groß ist. Zugleich werden  $d$ -Elektronen, die sich im Mittel weiter draußen befinden, elektrostatisch besser abgeschirmt. Ihre Orbitale dehnen sich folglich aus und werden energetisch angehoben. Bei  $p$ -Elektronen gleichen sich beide Effekte annähernd aus.

▶ Quecksilber bleibt bis fast  $-39$  Grad Celsius flüssig und eignet sich deshalb hervorragend für Thermometer. Den niedrigsten Schmelzpunkt aller Metalle verdankt es relativistischen Effekten, welche die Orbitale seiner Valenzelektronen schrumpfen lassen, sodass die Bindungen zwischen den Atomen im Metallgitter relativ schwach sind.



*Aus urheberrechtlichen Gründen können wir Ihnen die Bilder leider nicht online zeigen.*

Abstand vom Kern, was die wechselseitige elektrostatische Anziehung erhöht. Folglich erniedrigt sich das Energieniveau dieser Elektronen, und sie lassen sich schwerer aus dem Atom heraus schlagen.

Bei d- und f-Elektronen verhält es sich genau umgekehrt. Sie unterliegen kaum direkten relativistischen Effekten, weil sie sich nur äußerst selten in Kernnähe aufhalten. Dafür sind sie indirekten Einflüssen durch die inneren s-Elektronen ausgesetzt. Da sich diese wegen der Massen-Geschwindigkeits-Kontraktion dichter an den Kern herangeschoben haben, schirmen sie dessen positive Ladung besser ab. Folglich »spüren« die d- und f-Elektronen eine geringere elektrostatische Anziehung und rücken weiter nach außen. Dadurch erhöht sich ihr Energieniveau, sodass man sie leichter aus dem Atom entfernen kann.

Bei den p-Elektronen schließlich heben sich die direkten und indirekten relativistischen Effekte weitgehend auf. Sie werden also im Endergebnis weniger beeinflusst.

Direkte wie indirekte Effekte der Massen-Geschwindigkeits-Kontraktion wachsen sehr stark mit zunehmender Kernladung an und machen sich daher umso mehr bemerkbar, je weiter unten ein chemisches Element im Periodensystem steht. Das wirkt sich zunächst einmal auf die Größe aus. Betrachten wir zum Beispiel das Gold. Es befindet sich eine Reihe tiefer als das Silber. Dadurch enthält sein Atom immerhin 32 Elektronen mehr und hat fast die doppelte Masse. Trotzdem ist es wegen der starken Kontraktion der äußeren s-Orbitale nicht nur nicht größer, sondern sogar geringfügig kleiner als ein Silberatom.

Noch stärker sollte der Effekt beim Element Röntgenium sein, das sich direkt unter dem Gold in der siebten Reihe befindet. Es kommt allerdings nicht natürlich vor und ließ sich bisher nur in

winzigen Mengen in Teilchenbeschleunigern erzeugen. Seine Größe konnte deshalb noch nicht bestimmt werden. Berechnungen sagen jedoch voraus, dass sein Durchmesser wegen der starken relativistischen Kontraktion der äußeren s-Orbitale sogar geringer sein dürfte als der von Kupfer, dem leichtesten Element der Gruppe.

### Warum ist Gold gelb?

Relativistische Effekte betreffen freilich nicht nur die Größe, sondern auch das chemische Verhalten und die Materialeigenschaften. Die Elemente der sechsten Periode unterscheiden sich deshalb in vieler Hinsicht ganz erheblich von ihren leichteren Gegenstücken in der Reihe darüber. Beispiele dafür habe ich schon genannt. Das vielleicht spektakulärste ist die charakteristische sattgelbe Farbe des Goldes, verglichen mit dem Grauweiß des leichteren Silbers. Wie kommt sie zu Stande?

Bei Metallen verbreitern sich die Orbitale der Einzelatome zu Bändern, die sich über den gesamten Kristall erstrecken. Die äußersten Elektronen befinden sich dann im so genannten Valenzband. Beim Gold sind dies d-Elektronen, deren Energie sich, wie oben geschildert, durch indirekte relativistische Effekte erhöht. Dadurch wird das Valenzband ins-

gesamt angehoben. Über ihm befindet sich – wie bei Metallen üblich – das leere »Leitungsband«. Es wird beim Gold von s-Orbitalen gebildet. Deren Energie aber sinkt durch die relativistische Massengeschwindigkeits-Kontraktion ab.

Dadurch verringert sich der Abstand zwischen den beiden Bändern. Während er beim Silber so groß ist, dass nur ultraviolette Lichtquanten Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband anheben können, genügen beim Gold energieärmere Photonen aus dem blauen Spektralbereich. Gold absorbiert deshalb blaues Licht und erscheint in der Komplementärfarbe, nämlich gelb.

Ähnlich lässt sich der ungewöhnlich niedrige Schmelzpunkt von Quecksilber erklären. Er beruht letztlich auf sehr schwachen Bindungskräften im Kristallgitter. Für diese Kräfte sorgen in der Spalte des Periodensystems, in der sich Zink, Cadmium und Quecksilber befinden – Chemiker sprechen von der zweiten Nebengruppe –, gleichermaßen s- und p-Elektronen. Damit eine starke Bindung zu Stande kommt, müssen diese sich mischen oder hybridisieren, wie es fachsprachlich heißt. Das können sie freilich nur, wenn ihre Orbitale sich weitgehend überlappen. Nun sind beim Quecksilber wie beim Gold die Orbitale der äußeren s-Elektronen durch relativis-

Aus urheberrechtlichen Gründen können wir Ihnen die Bilder leider nicht online zeigen.

▷ tische Massen-Geschwindigkeits-Kontraktion geschrumpft, diejenigen der p-Orbitale dagegen nicht. Beide passen von ihrer Größe her also nur mehr schlecht zusammen und können sich deshalb kaum noch vermengen. Die Folge sind schwache Bindungskräfte und ein sehr niedriger Schmelzpunkt.

Anders als beim Quecksilber werden die Bindungskräfte der weiter links im Periodensystem stehenden Übergangsmetalle vor allem durch d-Elektronen bestimmt. Diese aber dehnen sich durch indirekte relativistische Effekte aus. Das führt zu stärkeren Bindungen zwischen den Atomen, weshalb Schwermetalle wie Wolfram, Rhenium, Osmium oder Iridium höhere Schmelz- und Siedepunkte haben als die leichteren Elemente innerhalb derselben Gruppe. Das nutzt man zum Beispiel in herkömmlichen Glühlampen, deren heißer, leuchtender Draht aus Wolfram besteht. Der hohe Schmelz- und Siedepunkt des Metalls garantiert dabei eine lange Lebensdauer, weil beim Betrieb jeweils nur wenig Material durch Verdampfung verloren geht.

**Was Blei batterietauglich macht**

Relativistische Effekte beeinflussen aber nicht nur die physikalischen, sondern auch die chemischen Eigenschaften der Elemente. Das gilt etwa für das so genannte Redoxpotenzial, das heißt die Bereitschaft von Atomen oder Molekülen, Elektronen abzugeben oder aufzunehmen. So wird in der vierten Hauptgruppe des Periodensystems die Oxidationsstufe +IV vom Kohlenstoff über Silizium, Germanium und Zinn zum Blei hin immer instabiler, weshalb bei Letzterem statt des vierwertigen der zweiwertige Zustand dominiert.

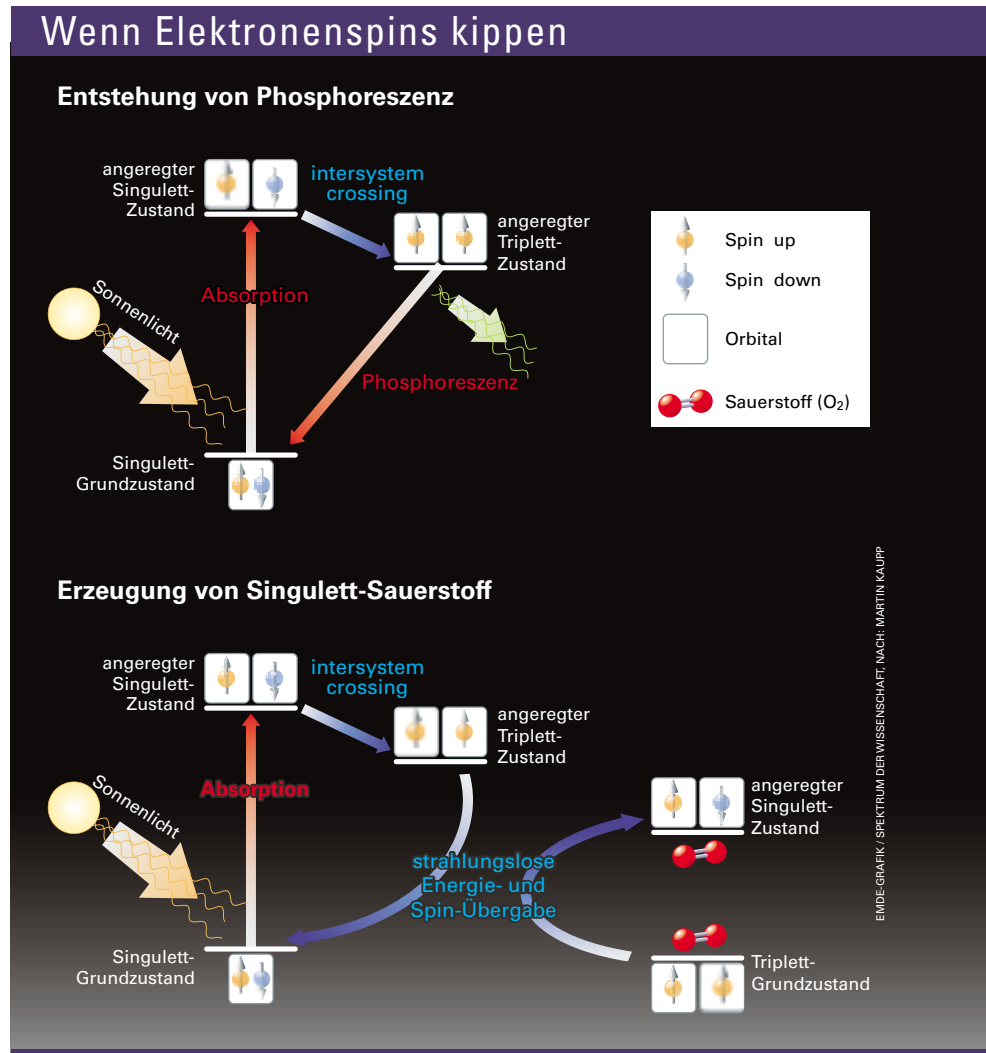
Dahinter steckt im Grunde derselbe Effekt, dem Quecksilber seinen niedrigen Schmelzpunkt verdankt. Damit Kohlenstoff vier gleichwertige Bindun-

◀ Im Wolfram vergrößern im Gegensatz zum Quecksilber indirekte relativistische Effekte die Orbitale der Valenzelektronen, was die Bindungen zwischen den Atomen im Metallgitter verstärkt. Daraus resultiert ein sehr hoher Schmelz- und Siedepunkt, weshalb das Metall als in der Hitze leuchtender Draht in Glühlampen dient.

gen bilden kann, müssen sich seine äußeren s- und p-Orbitale mischen. Gleiches gilt für das Blei. Hier aber sind wegen der Massen-Geschwindigkeits-Kontraktion die s-Orbitale geschrumpft und kleiner als die p-Orbitale, weshalb beide schlecht miteinander hybridisieren können. Die Instabilität von Verbindungen des vierwertigen Bleis bedeutet, dass sie stark oxidierend wirken. Das erklärt die Bedeutung dieses Metalls für Autobatterien oder ähnliche Akkumulatoren.

Genau entgegengesetzt verhält es sich bei den Übergangsmetallen. In ihrem Fall sorgt die relativistische Expansion der d-Elektronen dafür, dass sie leichter abgegeben werden können. Das stabilisiert bei den schwereren Elementen die höheren Oxidationsstufen.

Ein Beispiel mit biochemischer Bedeutung findet sich in der sechsten Nebengruppe. Hier ist das Wolfram im sechswertigen Zustand kein so starkes Oxidationsmittel wie Molybdän. Die beiden Elemente spielen als einzige Übergangsmetalle aus ihrer jeweiligen Periode eine essenzielle Rolle in Lebewesen. Molybdän kommt in Enzymen vor, die in unzähligen Organismen – auch beim Menschen – an Oxidationsprozessen mitwirken. Außerdem ist es ein Bestandteil der Nitrogenase, mit der bestimmte Bodenbakterien Stickstoff aus der Luft fixieren und ihn als Nährstoff ihren Wirtspflanzen zur Verfügung stellen. Wolfram-Enzyme wurden dagegen bislang nur in hyperthermophilen »Bakterien« gefun-



den, die bei Temperaturen von 100 Grad Celsius und mehr an heißen vulkanischen Quellen am Meeresboden leben. Unter diesen Bedingungen muss – und darf – die Oxidationskraft nicht so groß sein. Deshalb ist das schwerere Wolfram hier besser geeignet als Molybdän.

Man kann vermuten, dass die Natur mit dem Abkühlen der Erdoberfläche von den Wolfram-Enzymen in den uralten thermophilen Archaeen zu den heute dominierenden Molybdän-Verbindungen übergang. Wenn man so will, wechselte sie dabei von einem stark zu einem schwach relativistischen Element.

### Wie Platin als Katalysator wirkt

Auch das Edelmetall Platin unterscheidet sich in seinen chemischen Eigenschaften deutlich von seinem leichteren Homologen Palladium. So kann es auf Grund der indirekten relativistischen Expansion seiner äußeren d-Orbitale kleine Moleküle aus der Luft stärker an seine Oberfläche binden und dann spalten.

**Die Phosphoreszenz** sowie die Bildung von Singulett-Sauerstoff erfordern die Umkehr eines Elektronenspins, die nur dank der Spin-Bahn-Kopplung möglich ist. Zunächst absorbiert ein Farbstoff Strahlung und gelangt dadurch in einen angeregten Zustand. Darin sind wie im Grundzustand alle Elektronenspins (hier nur für die höchsten besetzten Orbitale gezeigt) antiparallel ausgerichtet, weshalb Fachleute von einem Singulett-Zustand sprechen. Durch strahlungsloses »intersystem crossing«, vermittelt durch die Spin-Bahn-Kopplung, erreicht der Farbstoff bei seiner Abregung dann einen Triplett-Zustand, in dem die beiden Spins in die gleiche Richtung zeigen. Von dort kann das Molekül nur durch erneute Spinumkehr bei gleichzeitiger Abgabe eines Lichtquants in den Grundzustand zurückkehren. Das Verbot dieses Vorgangs ist zwar durch die Spin-Bahn-Kopplung gelockert; dennoch findet er sehr langsam statt, was das lange Nachleuchten bei der Phosphoreszenz erklärt. Ist gasförmiger Sauerstoff zugegen, der im Grundzustand bereits zwei parallele Spins enthält, tauscht der Farbstoff mit ihm Spin und Energie, sodass das Gas in einen angeregten Singulett-Zustand übergeht.

Dieser Eigenschaft verdankt es seinen Einsatz als »Beschleuniger« für vielerlei chemische Reaktionen. Auch die Abgaskatalysatoren von Automobilen enthalten aus diesem Grund Platin.

Geht man im Periodensystem noch weiter nach unten, gelangt man zu den Trans-Uran-Elementen. Die meisten ließen sich bislang nur in großen Teilchenbeschleunigern in extrem geringen Mengen oder als Einzelatome künstlich erzeugen. Bei ihnen könnten relativistische Effekte so stark werden, dass sogar das Periodensystem selbst seine ordnende Kraft verliert: Die Extrapolation der Eigenschaften von den leichteren zu den schwereren Elementen einer Gruppe wäre dann unmöglich. Derzeit ergibt sich diese Vermutung allerdings nur aus quantenmechanischen Rechnungen, da chemische Experimente mit den schwersten bekannten Elementen bisher gar nicht oder nicht mit der erforderlichen Genauigkeit durchführbar sind.

Eine große Rolle spielt Einsteins Spezielle Relativitätstheorie schließlich bei einem Phänomen, dessen Bedeutung von der Physik über die Chemie und Biologie bis hin zur Medizin reicht. Es betrifft alle nicht kugelsymmetrischen Orbitale und lässt sich zwar mit einer halbklassischen Betrachtung leicht veranschaulichen, aber nicht quantitativ beschreiben.

Im Bohr'schen Atommodell sollten die um den Kern kreisenden Elektronen wie der Strom in einer Drahtschlinge ein Magnetfeld erzeugen. Die Quantentheorie modifiziert diese Aussage allerdings. Demnach verursachen nur Elektronen mit einer Nebenquantenzahl größer null ein magnetisches Bahnmoment, also solche in p-, d- und f-Orbitalen. Hinzu kommt ein zweiter Effekt. Jedes Elektron rotiert im klassischen Bild wie ein Kreisel um sich selbst und hat damit einen Eigendrehimpuls oder Spin. Dieser erzeugt ebenfalls ein Magnetfeld. Beide Felder können nun miteinander wechselwirken: Es kommt zur so genannten Spin-Bahn-Kopplung. Diese sorgt dafür, dass die nichtkugelsymmetrischen Orbitale mit identischer Haupt- und Nebenquantenzahl nicht mehr dieselbe Energie haben; ihre Niveaus fächern sich vielmehr auf.

Das Interessante in unserem Zusammenhang ist nun, dass eine klassische Betrachtung für die Spin-Bahn-Kopplung einen Wert liefert, der um den Fak-

*Aus urheberrechtlichen Gründen können wir Ihnen die Bilder leider nicht online zeigen.*

▲ Die fotodynamische Therapie von Hautkrebs arbeitet mit Farbstoffen, die sich im Tumor anreichern. Bei Bestrahlung mit intensivem Licht lassen sie dort so genannten Singulett-Sauerstoff entstehen. Das ist eine angeregte, aggressive Form des Gases, die das Krebsgewebe zerstört.

tor zwei zu groß ausfällt. Nur mit der relativistischen Dirac-Gleichung erhält man das korrekte Ergebnis.

Die Spin-Bahn-Kopplung verändert die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Materie teilweise grundlegend, und ihre Stärke nimmt ebenfalls mit der Kernladung zu. Allerdings kann sie je nach betrachteter Eigenschaft schon weit oberhalb der sechsten Periode die chemischen und physikalischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen. So verursacht sie eine Aufspaltung bestimmter Spektrallinien im Licht, das ein Atom aussendet, wenn es im elementaren oder gebundenen Zustand in einer Flamme erhitzt wird. Diese schon lange bekannte Feinstruktur zu erklären, war eine große Herausforderung an die frühen Quantentheoretiker. Erfolg hatte aber erst Dirac mit seiner Grundgleichung der relativistischen Quantenmechanik.

Auch in der Praxis spielt die Spin-Bahn-Kopplung auf vielen Gebieten eine wichtige Rolle – so in der Lasertechnologie oder bei so genannten organischen Leuchtdioden, einem entscheidenden Element moderner Flachbildschirme. Große Bedeutung hat sie für alle chemischen und physikalischen Vorgänge, bei denen sich der Elektronenspin umkehrt – wie bei einem Kippkreisler, der sich auf den Kopf stellt. In einem nichtrelativistischen Universum könnten solche Prozesse nicht ablaufen; sie wären verboten, wie die Physiker sagen. Indem die Spin-Bahn-Kopplung die Symmetrie der Orbitale leicht verändert, macht sie die Um- ▷



▷ kehrt erst möglich, sodass sie mit einer zwar geringen, aber von null verschiedenen Wahrscheinlichkeit stattfinden kann.

Praktisch wirkt sich das vor allem in der Fotochemie, -physik und -biologie aus. Bei den meisten Substanzen verteilen sich die Elektronen normalerweise paarweise auf die vorhandenen Orbitale, wobei ihre Spins jeweils in die entgegengesetzte Richtung zeigen. Physiker sprechen von Singulett-Zuständen. Diese haben insgesamt kein magnetisches Moment. Es gibt jedoch auch so genannte Triplett-Zustände, in denen zwei Elektronen einzeln separate Orbitale besetzen, während ihre Spins in dieselbe Richtung weisen. Sie sind nur über eine Spinumkehr zu erreichen, die in einer nichtrelativistischen Welt unmöglich wäre.

### Warum Farben im Licht verblassen

Triplett-Zustände mischen vor allem bei der Phosphoreszenz mit – einem Phänomen, das in Wissenschaft und Alltag vielseitig genutzt wird; man denke nur an das im Dunkeln nachleuchtende Zifferblatt vieler Uhren. Dabei absorbiert ein organischer Farbstoff Licht und gelangt so von seinem Grund- in einen angeregten Zustand. Auch danach sind zunächst noch alle Elektronen paarweise antiparallel ausgerichtet. Vom angeregten Niveau kann der Farbstoff aber auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung durch ein strahlungsloses »intersystem crossing« Energie abgeben und in den etwas tiefer gelegenen Triplett-Zustand mit zwei parallelen Elektronenspins übergehen. Dort bleibt ihm nichts anderes übrig, als unter Ausstrahlung von Licht in den Grundzustand zurückzuspringen. Da dieser Übergang

aber eigentlich verboten und nur durch die Spin-Bahn-Kopplung teilweise erlaubt ist, geschieht das sehr langsam, weshalb das schwache Leuchten bis zu mehreren Minuten lang anhält.

Noch weitaus wichtiger als die Phosphoreszenz ist für die Biologie und Medizin eine chemische Konsequenz der gehemmten Spinumkehr. Die Luft auf der Erde enthält etwa zwanzig Prozent Sauerstoff (O<sub>2</sub>). Dieser liegt nicht in Form von Einzelatomen, sondern als O<sub>2</sub>-Molekül vor, das eine erstaunliche Besonderheit aufweist: Das Energieniveau, in dem es sich üblicherweise befindet, ist ein Triplett-Zustand. All seine chemischen Reaktionen erfordern deshalb eine Spinumkehr und sind folglich gehemmt. Nur dies verhindert, dass sämtliche organischen Stoffe und alle Lebewesen auf der Erde sofort verbrennen.

Stößt ein O<sub>2</sub>-Molekül der Luft jedoch mit einem organischen Molekül zusammen, das durch Absorption von Licht in einen Triplett-Zustand angeregt wurde, so kann dieses seine Energie an den Sauerstoff abgeben. Es selbst gelangt dabei in seinen Grundzustand zurück. Das O<sub>2</sub>-Molekül dagegen geht in einen angeregten Singulett-Zustand über. In diesem ist es nun hochreaktiv und kann fast jedes organische Molekül zerstören, auf das es trifft.

Singulett-Sauerstoff spielt auf vielen Gebieten eine Rolle. So ist er großenteils für das Ausbleichen von Textilien oder Kunststoffbehältern verantwortlich und trägt zur Schädigung der Haut im Sonnenlicht bei. Gezielt nutzt man ihn dagegen in der fotodynamischen Krebstherapie. Bestimmte organische Farbstoffe

◀ Im Alltag wichtige Phänomene wie die Phosphoreszenz im Dunkeln leuchtender Zifferblätter oder das Ausbleichen bunter Textilien im Sonnenlicht hängen mit der so genannten Spin-Bahn-Kopplung zusammen, bei der relativistische Effekte ebenfalls eine Rolle spielen.

reichern sich nach Gabe an einen Patienten bevorzugt in Tumorgewebe an. Bestrahlt man dieses nun mit geeigneten Lampen oder Lasern, so entsteht darin Singulett-Sauerstoff, der es zerstört.

Damit kann man in der Tat feststellen, dass die Spezielle Relativitätstheorie keine realitätsferne Kuriosität ist, die in trockenen Folianten für Spezialisten schlummert, sondern uns im normalen Leben quasi auf Schritt und Tritt begleitet. Wenn wir das nächste Mal die herrliche Farbe eines Goldrings bewundern, sollten wir an Albert Einstein denken, dem wir letztlich – zwar nicht direkt, aber implizit – die Erklärung dafür verdanken. ▶



**Martin Kaupp** ist Professor für Anorganische Chemie an der Universität Würzburg und leitet die Quantenchemiegruppe am dortigen Institut für Anorganische Chemie. Er hat an der Universität Stuttgart Chemie studiert und 1992 an der Universität Erlangen-Nürnberg promoviert. Danach arbeitete er am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart unter anderem über relativistische Effekte in der Quecksilberchemie. 1994 erhielt er den Heinz-Maier-Leibnitz-Preis und 2001 die Dirac-Medaille der World Association of Theoretically Oriented Chemists (WATOC).

Relativistic electronic structure theory. Von Peter Schwerdtfeger (Hg.). Part 1: Fundamentals. Part 2: Applications. Elsevier, 2002/2005

Relativistic effects in heavy-element chemistry and physics. Von Bernd A. Hess (Hg.). Wiley, 2002

Why is mercury liquid? Or, why do relativistic effects not get into chemistry textbooks? Von Lars J. Norrby in: Journal of Chemical Education, Bd. 68, S. 110, 1991

Relativistic effects in structural chemistry. Von Pekka Pyykkö in: Chemical Reviews, Bd. 88, S. 563, 1988

Relativistic effects on chemical properties. Von Donald R. McKelvey in: Journal of Chemical Education, Bd. 60, S. 112, 1983

Weblinks zu diesem Thema finden Sie bei [www.spektrum.de](http://www.spektrum.de) unter »Inhaltsverzeichnis«.