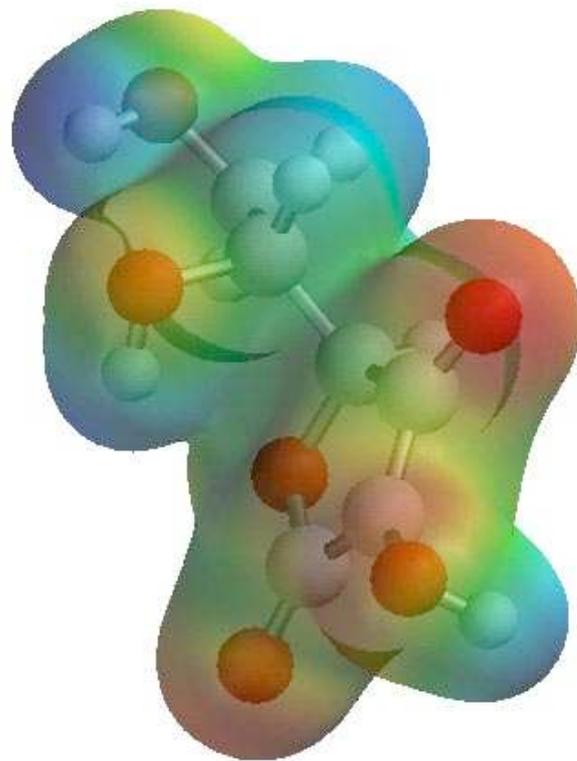

PC-V
Aufbau der Materie

Eckart Hasselbrink



Winter 2022/23



Dieser Text wurde in Begleitung der Vorlesung Aufbau der Materie (PC 5) im Sommersemester 2000 begonnen. Im Laufe der Jahre wurde er korrigiert und ergänzt.

Es ist die Aufgabe dieses Kurses, im Rahmen des Masterstudiums eine vertiefende Einführung in die Quantenmechanik zu geben und auf dieser Grundlage ein Verständnis des Aufbaus des Periodensystems, der Natur der chemischen Bindung und der Spektroskopie von Atomen und Molekülen zu vermitteln.

Paul Dirac soll 1929 gesagt haben: *"The underlying physical laws for the mathematical theory of . . . the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble."* Es ist daher die Kunst der richtigen Näherung, die ein Verständnis der Naturphänomene ermöglicht. Darüber hinaus hat die theoretische Chemie Methoden entwickelt, die die immer leistungsfähigere Computertechnik nutzen, um chemische Vorgänge von immer größerer Komplexität zu berechnen.

Es ist nicht Sinn dieses Textes ein gutes Lehrbuch oder den Blick in ein gutes Lehrbuch zu ersetzen. Trotzdem hatte ich den Eindruck, dass das Curriculum in Essen einen etwas anderen Weg durch die Materie nahelegt, als dieser in den Lehrbüchern beschritten wird. Auch erlauben heutige Lehrmittel Quantenmechanik anders darzustellen, als dies vor vielleicht 30 Jahren möglich und geraten war. Es ist der Sinn dieses Textes, diesen Weg festzuhalten. Vielleicht ist dabei auch zu bedenken, dass sich dieser Kurs noch in der Entwicklung befindet. Aufgrund des begrenzten Umfangs kommt dabei auch manches vielleicht etwas zu kurz, das sich aber in Lehrbüchern nachlesen lässt. Mir war es immer wichtiger, einige Konzepte gründlich zu besprechen, als Vollständigkeit anzustreben.

Bei der Erarbeitung dieses Text habe ich von einem Materialtausch mit Stephen Holloway, Liverpool, profitiert. Ich muss mich bei meinen Mitarbeitern für unzählige Korrekturhinweise bedanken. Besonderer Dank gilt aber meiner Sekretärin Sabina Hilz und später Natascha Seyock für die Anfertigung vieler Graphiken.

Literatur:

- 1 H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 5. Aufl., Springer, Berlin, 2006

-
- 2 D. M. Halstead und S. Holloway, in: *Graphics and Animation in Surface Science*, ed. D. D. Vvedensky und S. Holloway, Adam Hilger, Bristol, 1992
 - 3 W. H. Cropper, *Mathematica Computer Programs for Physical Chemistry*, Springer, 1998
 - 4 S. Brandt und H. D. Dahmen, *The Picture Book of Quantum Mechanics*, Springer, Berlin, 1995
 - 5 J. I. Steinfeld, *Molecules and Radiation*, MIT Press, Cambridge/USA, 1985
 - 6 F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Teubner, Stuttgart, 1992
 - 7 R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, Wiley-VCH, New York, 1988
 - 8 D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*, University Science Books, Sausalito, 2007
 - 9 H. H. Tell, A. G. Ureña und R. J. Donovan, *Laser Chemistry*, Wiley, Chichester, 2007
 - 10 W. Demtröder, *Molekülphysik*, Oldenbourg, München, 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Teilchen - Welle Dualismus	9
1.1	Der photoelektrische Effekt	9
1.2	Der Compton Effekt	12
1.3	Die de Broglie Wellenlänge	15
1.4	Unschärferelation	18
2	Quantenmechanik	20
2.1	Wellenfunktionen und Schrödinger-Gleichung	20
2.2	Die Wellenfunktion eines freien Teilchens, Wellenpakete	24
2.3	Orts- und Impulsraum	25
2.4	Die Kopenhagener Interpretation	27
2.5	Beispiel: Beugung eines Elektronenstrahls	30
2.6	Tunneleffekt	33
2.7	Excurs: Solving the time-dependent Schrödinger equation	34
	2.7.1 The split operator method	34
	2.7.2 Starting conditions	35
	2.7.3 Problem suggestion	37
3	Stationäre Probleme	39
3.1	Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung	39
3.2	Der harmonische Oszillator	40
3.3	Die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators	42
3.4	Der anharmonische Oszillator	44
4	Zustände und physikalische Größen	55
4.1	Postulate der Quantenmechanik	55
4.2	Erwartungs- und Eigenwerte	56
5	Multidimensionale Probleme	58
5.1	Mehrdimensionaler Oszillator	58
5.2	Der starre Rotator oder der Drehimpuls	62
5.3	Der nicht-starre Rotator	68
5.4	Überlagerung von Schwingungs- und Rotationsbewegung	70

6	Das Wasserstoffatom	72
6.1	Der Hamilton-Operator	72
6.2	Die Energieeigenwerte	73
6.3	Erscheinungsbild der Wellenfunktionen	76
6.4	Größe der Orbitale	80
6.5	Isotopeneffekte	84
7	Atome in Feldern, Spin, und Unschärferelationen	85
7.1	Der Spin des Elektrons	85
7.2	Das Bohr'sche Magneton und gyromagnetisches Verhältnis	87
7.3	Stern-Gerlach-Filter	88
7.4	Experimente mit gefilterten Atomen	91
7.5	Gemeinsame Eigenzustände und Unschärferelation	98
7.6	Spin-Bahn-Kopplung	99
7.7	Zeeman-Effekt	101
8	Atome mit mehreren Elektronen	103
8.1	Das Pauli-Prinzip	105
8.2	Koopmans' Näherung	108
9	Wechselwirkung mit Licht	110
9.1	Zeitabhängige Störungstheorie	110
9.2	Auswahlregeln	115
9.2.1	Rotation	116
9.2.2	Vibration	117
9.2.3	Elektronische Übergänge	119
9.2.4	Drehimpulserhaltung	120
9.3	Absorption, Emission und stimulierte Emission	121
9.4	Raman-Spektroskopie	124
9.5	Kernmagnetische Resonanz Spektroskopie	127
10	Die chemische Bindung	130
10.1	Das Wasserstoff-Molekülion	130
10.1.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung	131
10.1.2	Adiabatische Näherung	134
10.1.3	Das Wasserstoff-Molekülion fortgesetzt	135
10.2	Das Wasserstoff-Molekül	142
10.3	Molekülorbitale	143
10.4	Bindungsordnung	147
10.5	Heteronukleare zweiatomige Moleküle	147

11 Polyatomare Moleküle	152
11.1 Hybridisierung	153
11.2 Delokalisierte Molekülorbitale	155
12 Das Mehrelektronenproblem der Quantenchemie	160
12.1 Das Variationsprinzip	160
12.2 Hartree-Fock	162
12.3 Dichtefunktional-Theorie	165
13 Rotations- und Vibrationszustände polyatomarer Moleküle	169
13.1 Rotationsniveaus eines starren Moleküls	169
13.1.1 Auswahlregeln	174
13.2 Vibrationen eines polyatomaren Moleküls	175
13.2.1 Normalschwingungen eines dreiatomigen linearen Moleküls	176
13.2.2 Das Wassermolekül	179
13.2.3 Das NH ₃ -Molekül	182
14 Molekulare, elektronisch angeregte Zustände	186
14.1 Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle	186
14.2 Übergangswahrscheinlichkeiten und Franck-Condon-Faktoren	188
14.3 Rotationsstruktur	193
14.4 Drehimpulskopplung und Hund'sche Kopplungsfälle	195
14.5 Hönl-London-Faktoren	198
14.6 Auswahlregeln	199
14.7 Gebunden-frei Übergänge und Photodissoziation	200
14.7.1 Gebunden-frei Übergänge in der Emission	203
15 Die nicht-Born-Oppenheimer-Welt	205
15.1 Prädissoziation	208
15.2 Quantum Beats	209
15.3 Stückelberg-Oszillationen	211
16 Dynamik in der Zeitdomäne	215
16.1 Recurrences	216
16.2 Zurück zur Zeitabhängigkeit	219
16.3 Der Zeitentwicklungsoperator	221
16.4 Eigenzustände als Fouriertransformierte eines Wellenpakets	222
17 Ausgedehnte Strukturen und Festkörper	225
17.1 Das Fermi-Niveau	230
17.2 Mehr als eine Dimension	230
17.3 Ein Oberflächenproblem	235

17.4 Peierls Verzerrung 240

1 Teilchen - Welle Dualismus

1.1 Der photoelektrische Effekt

Ende des 19. Jahrhunderts hatte [Philipp Lenard](#) (b. 7. Juni 1862, Bratislava, Ungarn - d. 20. Mai 1947, Messelhausen) herausgefunden, dass Elektronen emittiert werden, wenn man ein Stück Metall mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht beleuchtet (Abb. 1.1). Wenn man berücksichtigt, dass Licht eine Form elektromagnetischer Strahlung ist, dann ist dies nicht überraschend, da das elektromagnetische Feld in der Lage sein sollte, auf die Elektronen eine Kraft auszuüben, die letztlich in deren Emission endet. Auf jeden Fall war aber die Beobachtung unerklärlich, dass es einer minimalen Frequenz des Lichts bedurfte, um Elektronen aus einem bestimmten Metall auszulösen. Bei niedriger Frequenz konnten keine Elektronen beobachtet werden, wie groß auch immer die Intensität des Lichts war. Oberhalb dieser kritischen Frequenz ist ein Elektronenstrom zu beobachten und dieser wächst linear mit der Lichtintensität.

Sorgfältigere Experimente, wie die von [Robert A. Millikan](#) (b. 22. März 1868, Morrison, USA – d. 19. Dez. 1953, San Marino, USA) zeigten, dass für eine gegebene Frequenz des Lichts ein oberer Grenzwert für die kinetische Energie der Elektronen besteht, d.h. es konnten keine Elektronen beobachtet werden, die eine größere kinetische Energie aufwiesen als dieser Grenzwert. Dieser obere Grenzwert wächst linear mit der Frequenz des Lichts, ist aber unabhängig von der Intensität.

Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu dem, was man für die Wechselwirkung eines kontinuierlichen elektromagnetischen Lichtfeldes mit Elektronen in einem Metallstück erwarten würde. Nach der elektromagnetischen Theorie des Lichtes ist die Energie gleichmäßig über die Wellenfront verteilt. Berechnungen auf der Basis dieser Theorie ergaben, dass bei einer schwachen Beleuchtung, die aber ausreichend war, um im Experiment einen Photostrom zu registrieren, ein Elektron 100 Tage benötigen würde, um die Energie aufzunehmen, die notwendig ist, um die energiereichsten beobachteten Elektronen zu erklären. D.h. sollten die Elektronen ihre Energie durch einen Prozess aufnehmen, der mit der klassischen Elektrodynamik vereinbar ist, dann sollte es eine merkliche Verzögerung zwischen dem Beginn der Beleuchtung und dem Auftreten des Photostroms geben. Präzise Messungen zeigten aber, dass die Zeitverzögerung, falls überhaupt existent, kleiner als $3 \cdot 10^{-9}$ s sein müsste.

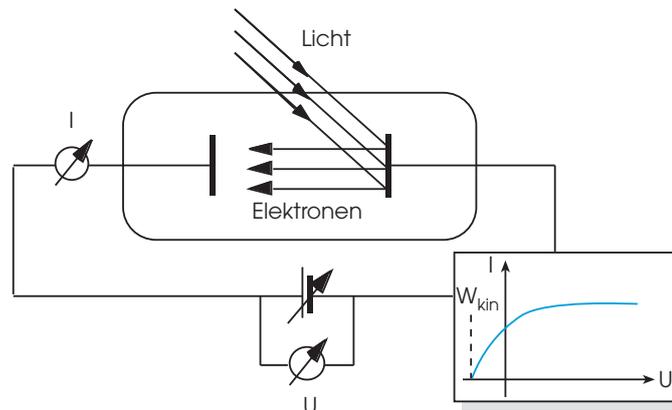


Abbildung 1.1: Experimenteller Aufbau zum Studium des photoelektrischen Effekts. Mit der Anordnung kann der Elektronenstrom gemessen werden, der beobachtbar ist, wenn die Elektrode beleuchtet wird. Eine Gegenspannung kann an der Auffangelektrode angelegt werden, um Elektronen mit unzureichender kinetischer Energie zu unterdrücken. Verwendet man monochromatisches Licht, erhält man eine Kurve wie unten gezeigt.

Eigenschaften der Photoemission

- (i) Elektronenemission wird nur beobachtet, wenn Licht mit einer Frequenz oberhalb eines materialabhängigen Schwellenwerts verwendet wird.
- (ii) Der Photostrom ist proportional zur Intensität der Beleuchtung auf der emittierenden Oberfläche, solange die spektralen Eigenschaften der einfallenden Strahlung nicht geändert werden. D.h. für eine einzelne Frequenz ist die Zahl der Photoelektronen direkt proportional zur Intensität des Lichtes.
- (iii) Es ist keine Zeitverzögerung zwischen dem ersten Eintreffen des Lichts auf der Oberfläche und dem Beginn der Emission der Photoelektronen nachweisbar.
- (iv) Die maximale kinetische Energie W_{kin} der Photoelektronen, die von der Oberfläche emittiert werden, wächst bei Verwendung monochromatischen Lichtes linear mit der Frequenz des einfallenden Lichtes und ist unabhängig von dessen Intensität.

Schon 1905 präsentierte [Albert Einstein](#) (b. 14. März 1879, Ulm – d. 18. Apr. 1955, Princeton) eine Erklärung dieses Puzzles. Er formulierte die Idee, dass Licht aus *Quanten* besteht, wobei die Energie eines Quantums mit der Frequenz der Strahlung durch die folgende Beziehung verknüpft ist:

$$E = h\nu, \tag{1.1}$$

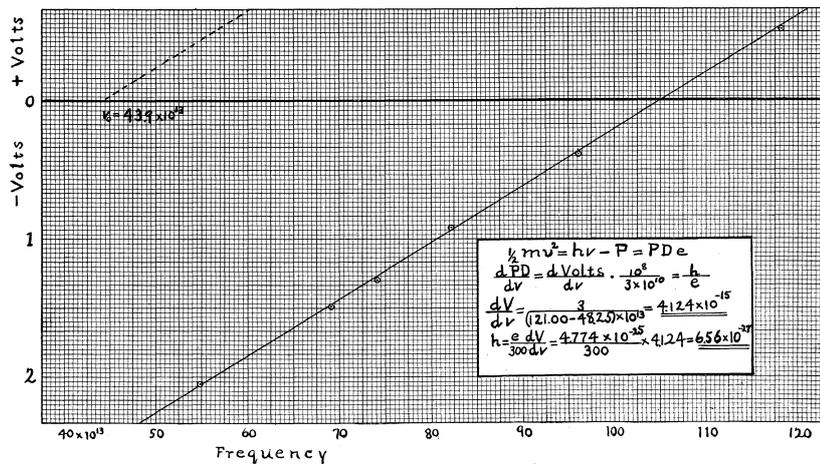


Abbildung 1.2: Diagramm aus Millikan's Arbeit (Phys. Rev. 7, 355 (1916)), welches die lineare Beziehung zwischen der kritischen Gegenspannung und der Frequenz des Lichts zeigt. Die Oberfläche bestand aus Natrium.

wobei h eine universelle Konstante ist, die *Planck'sches Wirkungsquantum* genannt wird. Einstein verlangte, dass das ganze Quantum $h\nu$ an Strahlungsenergie durch ein einzelnes Elektron absorbiert wird. Das impliziert, dass die Strahlungsenergie nicht nur in Quanten von $h\nu$ emittiert wird, sondern dass sich die Strahlungsenergie auch als hinreichend lokalisiertes Energiepaket ausbreitet, so dass es als eine Einheit absorbiert werden kann. Solch ein Quant elektromagnetischer Strahlung wird *Photon* genannt. Wenn wir annehmen, dass die mindestens aufzuwendende Arbeit, um ein Elektron vom Metall freizusetzen, W_A sei, und dass jedes Ereignis auf die Absorption eines Photons zurückgeht, dann wird klar, dass die Elektronen das Metall mit einer maximalen kinetischen Energie

$$W_{kin} = h\nu - W_A \quad (1.2)$$

verlassen. Man findet, dass W_A , die sog. *Austrittsarbeit*, eine materialabhängige Konstante ist. Auf der anderen Seite wird die Zahl der emittierten Elektronen proportional zur Zahl der eintreffenden Photonen sein, d.h. zur Intensität des Lichts.

Wir sehen anhand der Gleichung, dass die maximale kinetische Energie der emittierten Elektronen linear mit der Frequenz des Lichtes anwachsen wird. Man kann diese Gleichung zur Auswertung der Daten verwenden, und damit die Konstante h bestimmen. Das ist exakt, was Millikan getan hat (Abb. 1.2), wobei er einen Wert von $6.56 \cdot 10^{-27}$ erg s erhielt. Heute geben internationale Tabellen einen Wert von $6.626 \cdot 10^{-27}$ erg s = $6.626 \cdot 10^{-34}$ J s an.

Historische Randbemerkung: Einstein kam zu dem Vorschlag, dass Licht aus Quanten besteht, als er versuchte, eine anderen Beobachtung zu erklären, nämlich den Verlauf der spektralen Intensitätsverteilung des Lichts eines idealen, erwärmten Körper. Planck hatte bereits eine formelle Beschreibung geliefert. Aber der physikalische Ursprung dieses Gesetzes war damit kaum zu verstehen. Einstein's Hypothese lieferte eine konzeptionelle Erklärung des Planck'schen Gesetzes und machte eine Vorhersage hinsichtlich des photoelektrischen Effekts. Allerdings, waren zur damaligen Zeit nur qualitative Beobachtungen des photoelektrischen Effekts verfügbar. Diese aber zeigten, dass seine Gleichung Vorhersagen von der richtigen Größenordnung machte. Erst später konnte diese Gleichung experimentell bestätigt werden. Es ist dies die Arbeit, für die Einstein 1921 den Nobel Preis erhielt, nicht die Relativitätstheorie.

1.2 Der Compton Effekt

Bei frühen Experimenten zur Streuung von Röntgenstrahlen (Röntgenstrahlen oder X-Rays sind hochenergetische Photonen) an Metallen wurde bemerkt, dass die gestreute Strahlung etwas „weicher“ war als die ursprüngliche Strahlung. D.h. sie sollte von größerer Wellenlänge sein. Aber zumindest für die Streuung an leichten Elementen konnte es keine Fluoreszenzstrahlung sein, da diese eine viel größere Wellenlänge haben sollte. Detaillierte Experimente von [Arthur H. Compton](#) (b. 10. Sep. 1892, Wooster (Ohio) – d. 15. März 1962, Berkeley) an der University of Washington zeigten, dass die gestreute Strahlung zusätzlich zur ursprünglichen Wellenlänge einen Anteil von größerer Wellenlänge enthält, wobei die Intensität und Wellenlänge vom Streuwinkel abhängt.

Die beobachtete Röntgenstrahlung mit der ursprünglichen Wellenlänge kann einfach als Strahlung betrachtet werden, das lediglich in eine andere Richtung gestreut wurde. Die Röntgenstrahlen von größerer Wellenlänge gehen auf die *Compton-Streuung* zurück. Die dabei auftretende Wellenlängenänderung kann man erklären, wenn man von der einfallenden Strahlung als Teilchen ausgeht, welche dann mit einem Elektron kollidieren und dabei etwas von ihrer Energie und von ihrem Impuls verlieren. D.h. sie haben nach dem Stoß eine kleinere Energie und daher eine größere Wellenlänge. Das Elektron erfährt einen entsprechenden Rückstoß.

Compton konnte zeigen, dass ein Röntgenphoton, wenn es mit einem freien Elektron stößt, einen Energieverlust erleidet, der genau so groß ist, wie man ihn für den elastischen Stoß zwischen zwei Teilchen berechnen würde, wobei das Photon als Teilchen mit dem Impuls $p = E/c = h\nu/c$ betrachtet wird. Der Compton-Effekt demonstriert die Teilchennatur elektromagnetischer Strahlung auf das Eindringlichste.

Für eine mathematische Analyse müssen wir genauso wie beim Stoss zweier Billard-

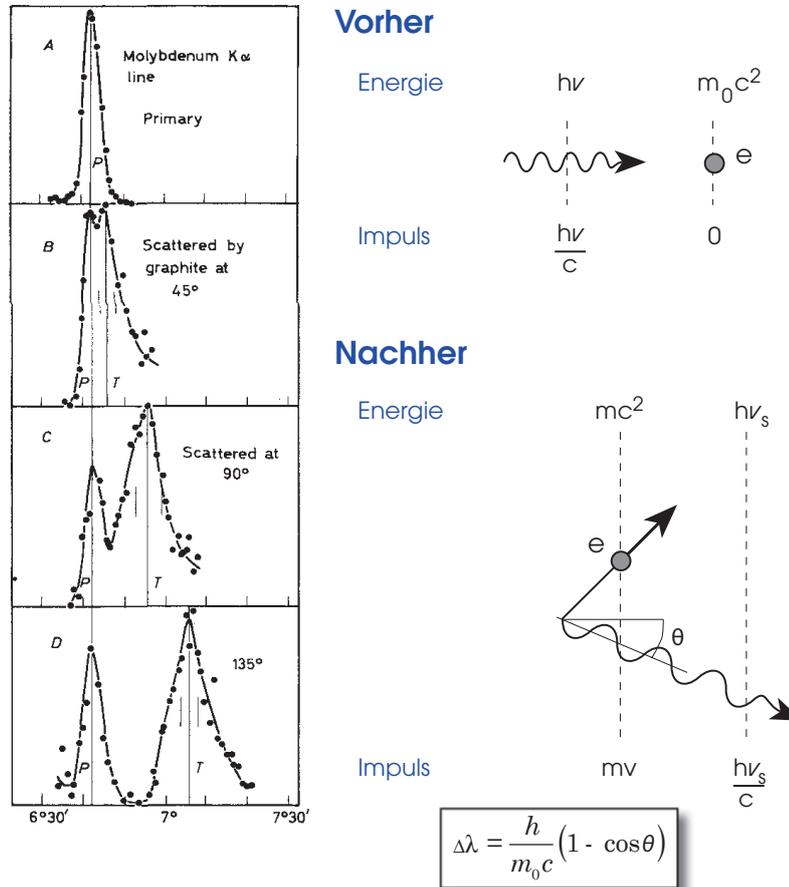


Abbildung 1.3: Comptons Experiment: Molybdän $K\alpha$ Röntgenstrahlen werden an einen Graphit-Kristall gestreut. Die Abbildungen am linken Rand zeigen die experimentellen Energiespektren für verschiedene Streuwinkel (Compton, Phys. Rev. 22, 409 (1923)). Die Wellenlängendispersion wird durch Beugung an einem weiteren Kristall erreicht, für welche der Winkel an der x -Achse notiert ist. Auf der rechten Seite ist die elastische Streuung zwischen Photon und Elektron illustriert. Die Natur des Prozesses erfordert eine relativistische Beschreibung von Impuls und Energie.

kugeln Energie- und Impulserhaltung verknüpfen, um die richtigen Gleichungen zu erhalten. Nur müssen wir in diesem Fall für den Impuls der Photonen und die kinetische Energie des Elektrons die Gleichungen aus der Relativitätstheorie benutzen.

Damit finden wir für die Energie vor (links) und nach dem Stoß (rechts)

$$h\nu + m_0c^2 = h\nu_S + \sqrt{(p'_e c)^2 + (m_0c^2)^2}. \quad (1.3)$$

Dabei haben wir angenommen, dass das Elektron vor dem Stoß ruht, d.h. seine Energie ist m_0c^2 . Für nach dem Stoß verwenden wir den entsprechenden Term aus der Relativitätstheorie. p'_e sein der Impuls des Elektron nach dem Stosß. Die Glg. können wir nach $p_e'^2 c^2$ auflösen

$$p_e'^2 c^2 = (h\nu - h\nu_S + m_0c^2)^2 - m_0^2 c^4. \quad (1.4)$$

Als nächstes betrachten wir die Impulse, wobei wir zu beachten haben, dass diese Vektoren sind. Der Impuls des Elektrons \vec{p}_e' ist die Differenz der Impulse der Photonen, \vec{p}_γ und \vec{p}_γ' , vor und nach dem Stoß

$$\vec{p}_e' = \vec{p}_\gamma - \vec{p}_\gamma'. \quad (1.5)$$

Wir bilden das Skalarprodukt

$$\begin{aligned} p_e'^2 &= \vec{p}_e' \cdot \vec{p}_e' = (\vec{p}_\gamma - \vec{p}_\gamma') \cdot (\vec{p}_\gamma - \vec{p}_\gamma') \\ &= p_\gamma^2 - 2p_\gamma p_\gamma' \cos \theta + p_\gamma'^2, \end{aligned}$$

wobei θ der Winkel zwischen der ursprünglichen Ausbreitungsrichtung des Photons und der, in der es gestreut wird, ist. Nach Multiplikation mit c^2 finden wir

$$p_e'^2 c^2 = p_\gamma^2 c^2 + p_\gamma'^2 c^2 - 2p_\gamma p_\gamma' c^2 \cos \theta. \quad (1.6)$$

Wir verwenden weiter für den Impuls der Photonen

$$p_\gamma = \frac{h\nu}{c} \text{ bzw. } p_\gamma' = \frac{h\nu_S}{c}. \quad (1.7)$$

Aus Glgn. 1.4 und 1.6 ergibt sich

$$(h\nu - h\nu_S + m_0c^2)^2 - m_0^2 c^4 = (h\nu)^2 + (h\nu_S)^2 - 2h^2\nu\nu_S \cos \theta, \quad (1.8)$$

so dass

$$2h\nu m_0c^2 - 2h\nu_S m_0c^2 = 2h^2\nu\nu_S(1 - \cos \theta). \quad (1.9)$$

Wir teilen durch $2h\nu\nu_S m_0c$

$$\frac{c}{\nu_S} - \frac{c}{\nu} = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos \theta). \quad (1.10)$$

Damit erhalten wir

$$\lambda_S - \lambda = \Delta\lambda = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\theta) \quad (1.11)$$

Diese Gleichung beschreibt das experimentelle Ergebnis von Compton bezüglich der Abhängigkeit der beobachteten Wellenlänge der Streustrahlung vom Streuwinkel, θ .

1.3 Die de Broglie Wellenlänge

Einstein hatte mit seiner Interpretation des photoelektrischen Effekts gezeigt, dass Licht sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften besitzt. Daher warf der französische Physiker [Louis de Broglie](#) (b. 15. Aug. 1892, Dieppe – d. 19. März 1987, Paris) 1923 die Frage auf: *Wenn Licht Teilcheneigenschaften haben kann, warum kann Materie dann nicht auch wellenartige Eigenschaften haben?* Um im Teilchenbild die Interferenz von Licht (Photonen) zu erklären, postulierte er, dass jedes Photon mit einer (Phasen)welle assoziiert ist, die auf irgendeine Art und Weise bestimmt, wo z.B. die Maxima in einem Interferenzmuster auftreten. Er nahm an, dass deren Frequenz gleich ν ist und dass die Energie des Photons gleich $h\nu$ ist. Wir wissen, dass für Licht Wellenlänge λ und Frequenz ν durch die Lichtgeschwindigkeit verknüpft sind, so dass

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (1.12)$$

was wir erweitern können zu

$$= \frac{hc}{h\nu}. \quad (1.13)$$

Aber Einsteins Formel besagt, dass der Nenner identisch E ist, so dass

$$\lambda = \frac{hc}{E}, \quad (1.14)$$

was wir umschreiben können zu

$$\lambda = \frac{h}{E/c}. \quad (1.15)$$

Der Nenner ist gleich dem Impuls des Photons, wie wir bei der Analyse des Compton Effekts gesehen haben, so dass wir jetzt einen Ausdruck haben, der den Impuls des Photons mit der Wellenlänge seiner Phasenwellen verknüpft

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.16)$$

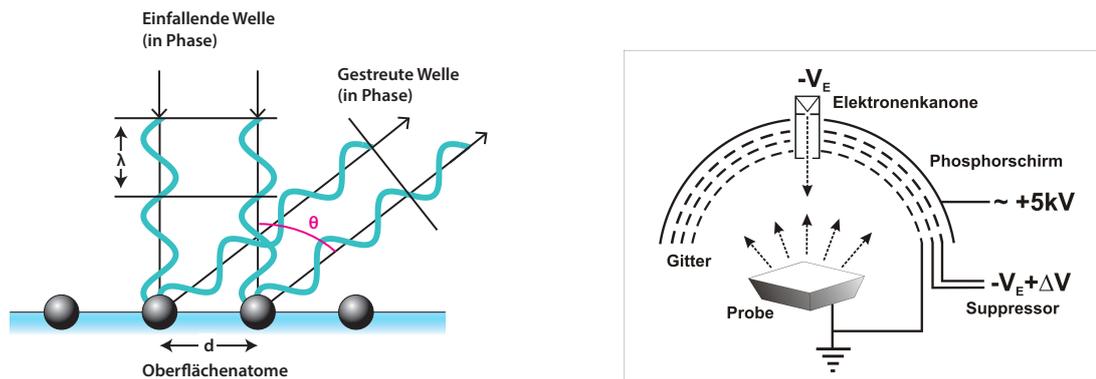


Abbildung 1.4: links: Prinzip der Streuung niederenergetischer Elektronen an den Oberflächenatomen eines Kristalls (LEED). rechts: Experimentelle Anordnung zur Beugung niederenergetischer Elektronen an einer Oberfläche (© Aimo Winkelmann, Wikipedia).

Da de Broglie an die Symmetrie der Naturgesetze glaubte, postulierte er, dass Teilchen auch von Phasenwellen begleitet sein sollten, und sagte vorher, dass auch Teilchen unter bestimmten Umständen Interferenz zeigen sollten. In direkter Analogie mit den Photonen postulierte er, dass die Wellenlänge dieser Materiewellen

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{1.17}$$

sein sollte.

Als ein Beispiel nehmen wir an, dass ein Elektron in einem elektrischen Feld mit der Potentialdifferenz U beschleunigt wird. Seine kinetische Energie ist dann $Ue = \frac{1}{2}mv^2$, was zusammen mit (1.16) ergibt, dass

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2Uem}}. \tag{1.18}$$

Nach dem Einsetzen verschiedener Konstanten ergibt sich für die Wellenlänge eines Elektrons

$$\lambda[\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150}{U[V]}}. \tag{1.19}$$

Ein Elektron, das durch 150 V beschleunigt wurde, hat eine de Broglie Wellenlänge von 1 Å. Straßenbahnen und Fußbälle, die sich mit normalen Geschwindigkeiten bewegen, weisen extrem kurze de Broglie Wellenlängen ($< 10^{-30}$ Å) auf, und wir werden daher

Teilchensorte	m [kg]	v [m s ⁻¹]	λ [nm]
Elektron, 1 eV	$9.1 \cdot 10^{-31}$	$5.9 \cdot 10^5$	1.2
Elektron, 100 eV	$9.1 \cdot 10^{-31}$	$5.9 \cdot 10^6$	0.12
Proton, 100 eV	$1.7 \cdot 10^{-27}$	$1.4 \cdot 10^5$	$2.9 \cdot 10^{-3}$
H ₂ bei 200 °C	$3.3 \cdot 10^{-27}$	$2.4 \cdot 10^3$	$8.2 \cdot 10^{-2}$
He bei 4 K	$6.6 \cdot 10^{-27}$	158	0.25
Golfball	$4.5 \cdot 10^{-2}$	30	$4.9 \cdot 10^{-25}$
Schnecke	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-20}$

Tabelle 1.1: De Broglie Wellenlängen verschiedener Objekte.

beim Schießen eines Elfmeters die Welleneigenschaften des Balls nicht berücksichtigen müssen.

Andererseits ist eine de Broglie Wellenlänge von 1 Å vergleichbar mit dem Abstand von Atomen in einem Kristallgitter. Elektronen werden durch diese Atome gestreut. Da die Atome in einem Kristall regelmäßig angeordnet sind, wirken sie wie die reflektierenden Streifen in einem optischen Gitter. Die Situation ist etwas komplizierter, da wir es nicht mit Streifen zu tun haben, sondern mit der Streuung an Punktzentren. Aber innerhalb jeder Streuebene wirken sie wie Streifen, da Elektronen bei diesen Energien nicht tief in Kristalle eindringen. Solche Experimente wurden 1927 zuerst von [Clinton J. Davisson](#) (b. 22. Okt. 1881 – d. 1. Feb. 1958) und [Lester H. Germer](#) (b. 10. Okt. 1896 – d. 3. Okt. 1971) ausgeführt.

Analog zur optischen Beugung an einem Gitter werden Elektronen einer wohl definierten Energie, die die Oberfläche aus einer Richtung, z.B. der der Normalen, treffen, in alle Raumrichtungen gestreut. Unter bestimmten Winkeln wird konstruktive Interferenz auftreten und zu einem Maximum in der Zahl der in diesen Winkel gestreuten Elektronen führen. Da die Zahl der an der Streuung beteiligten Atome sehr groß ist, werden die Interferenzmuster sehr scharf. Die Elektronen können recht einfach auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht werden. Diese Experimente erlaubten zum ersten Mal die Wellenlänge der Elektronen zu messen, und damit die de Broglie-Beziehung zu verifizieren. Heutzutage sind diese Experimente eine Routineprozedur in jedem Labor, das sich mit den Eigenschaften von Oberflächen beschäftigt, um die Ordnung der Oberflächenatome zu kontrollieren. Die Technik wird *Low Energy Electron Diffraction* (LEED) genannt.

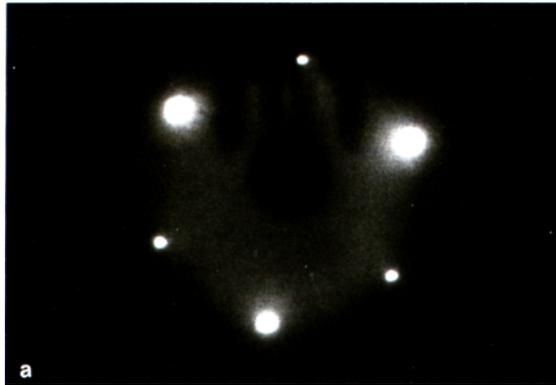


Abbildung 1.5: Beugungsbild von Elektronen, die von einem Nickelkristall zurückgestreut werden. Das hexagonale Muster gibt die Ordnung der Atome in dieser speziellen Oberfläche wieder. (Aus Ibach & Lüth, *Solid-State Physics*, Springer, 1993.)

1.4 Unschärferelation

In der klassischen Physik haben Teilchen wohldefinierte Aufenthaltsorte und Impulse. Ihre Bewegung kann man in der Zeit verfolgen. Auf atomarer Skala jedoch lassen sich Ort und Impuls nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmen. Dies wird in einem Prinzip festgehalten, dass [Werner Heisenberg](#) (b. 5. Dez. 1901, Würzburg – d. 1. Feb. 1976, München) 1927 aufstellte: Das Unschärfeprinzip. In der Folge ist die Trajektorie eines Elektrons – oder sein Aufenthaltsort in einem Molekül – kein sinnvolles Konzept mehr.

Historische Anmerkung: Heisenberg selbst sprach zuerst von einem *Unbestimmtheitsprinzip*. Dies mag der bessere Name gewesen sein.

Ein Weg dies zu interpretieren ist: das Unschärfeprinzip ist eine direkte Folge des Messprozesses. Wie bestimmen wir den Ort und den Impuls eines makroskopischen Objekts, z.B. eines sich bewegenden Fußballs? Der einfachste Weg ist eine Serie von Photoaufnahmen zu verschiedenen Zeiten zu machen. Jedes Bild ist eine Aufnahme des Lichtes (Photonen), das vom Fußball reflektiert wird. Wir müssen etwas (wie z.B. Photonen) an dem Objekt streuen, um es beobachten zu können. Die Streuung von Photonen an einem Fußball ändert dessen Trajektorie praktisch nicht. Aber die Trajektorie eines Elektrons wird dadurch signifikant beeinflusst. Um die Position eines Objekts akkurat bestimmen zu können, müssen wir Licht verwenden, dessen Wellenlänge vergleichbar oder kürzer als die Größe des Objekts ist. Aufgrund der de Broglie Beziehung ist jedoch der Impuls des Photons um so größer, je kürzer die Wellenlänge ist. Daher wird der Impuls des Photons vergleichbar zum ursprünglichen Impuls des Objekts. In der Folge können wir keine beliebig akkurate Messung des Impulses des Objekts machen, da es durch

die Photonen, die wir zur Messung verwenden, aus der Bahn geworfen wird. Deshalb können wir Ort und Impuls nicht zu beliebiger Genauigkeit bestimmen.

Eine einfache Betrachtung zeigt, dass die Unbestimmtheit der Ortsmessung Δx von der Größe λ ist, während die Unschärfe der Impulsmessung Δp von der Größe h/λ ist (da dies der Impuls ist, den das Photon trägt). Das Produkt aus beiden ergibt dann eine Abschätzung des Limits unserer Fähigkeit beide gleichzeitig scharf zu messen

$$\Delta x \Delta p > h. \tag{1.20}$$

Das Unschärfeprinzip beinhaltet eine fundamentale Beschränkung der Genauigkeit, mit der wir Ort und Impuls eines Teilchens gleichzeitig kennen können. Es ist Ausdruck eines größeren philosophischen Dilemmas, dass nämlich der Akt des Messens das verändert, was Gegenstand der Messung ist. Die Frage ist: Wie groß ist die Veränderung? Das Licht, das den Fußball triff, hat nur einen viel kleineren Effekt auf seine Bahn als das Licht, das an einen Elektron oder Atom streut.

Historisch war die Entwicklung der Quantenmechanik in der Tat verbunden mit einer intensiven Betrachtung über die Natur des physikalischen Messprozesses. Ein Ergebnis ist, dass es nicht sinnvoll ist, eine Theorie zu formulieren, die Kenntnisse voraussetzt oder Vorhersagen macht über Eigenschaften, die der Messung nicht zugänglich sind.

2 Quantenmechanik

2.1 Wellenfunktionen und Schrödinger-Gleichung

Wenn man einmal akzeptiert, dass Teilchen auch Wellencharakter haben, dann bedarf es einer physikalischen Theorie, die dies beschreiben kann. Dieses Dilemma veranlasste [Erwin Schrödinger](#) (b. 12. Aug. 1887, Wien – d. 4. Jan. 1961, Wien) in 1926 vorzuschlagen, dass ein Quantenteilchen durch eine Wellenfunktion beschrieben werden sollte. Solch eine Beschreibung würde die Interferenz zwischen Teilchen zulassen und auch die Unmöglichkeit widerspiegeln, Ort und Impuls gleichzeitig exakt zu bestimmen. Ein Teilchen, das durch eine Wellenfunktion beschrieben wird, würde immer eine ausgedehnte Region im Raum populieren.

Um die räumliche und zeitliche Entwicklung solch einer Wellenfunktion zu beschreiben, hatte Schrödinger eine Wellengleichung zu finden. Diese Gleichung tritt dann an die Stelle der Newton'schen Gleichung in der klassischen Mechanik und beschreibt die Entwicklung eines Systems in Raum und Zeit. Felix Bloch berichtet ([Physics Today 29, 23 \(1976\)](#)), dass Schrödinger im Physikalischen Kolloquium in Zürich die Theorie de Broglies vorstellte, worauf [Peter Debye](#) (b. 24. März 1884, Maastricht – d. 2. Nov. 1966, Ithaca) ihn darauf hinwies, dass es, um Teilchen als Wellen zu beschreiben, auch eine geeignete Wellengleichung brauchen würde. Es scheint, dass Schrödinger nach einem Wochenende in den Alpen begleitet von einer jungen Dame mit der Lösung zurückkehrte. Solch eine Gleichung hatte eine Reihe von Bedingungen zu erfüllen, um physikalisch sinnvoll zu sein:

(i) *Die Gleichung sollte linear und homogen sein. Nur dann ist die Summe zweier Lösungen der Gleichung wieder eine Lösung. Dies ist eine notwendige Bedingung, um die Interferenz von Wellenfunktionen zu beschreiben.*

(ii) *Es sollte eine Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit sein. Auf diese Weise ist die Lösung für alle zukünftigen Zeiten bekannt, wenn man die Lösung für eine Zeit hat. D.h. die Lösungen für die Zukunft hängen nicht von der Geschichte ab, d.h. davon wie das System einen bestimmten Zustand erreicht hat.*

Es ist üblich, die Eigenschaften einer Welle durch den Wellenvektor $k = 2\pi/\lambda$, und die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ zu charakterisieren. Ein Welle wird durch eine Gleichung der

Form

$$y(x, t) = A \cos(\omega t - kx) \quad (2.1)$$

gegeben, wobei sich diese in Richtung positiver x -Werte ausbreitet. Die Variable y beschreibt dabei die Auslenkung. Wir nehmen nun an, die Phasenwelle ψ , an der wir interessiert sind, habe eine ähnliche mathematische Struktur

$$\psi(x, t) = A \cos(\omega t - kx). \quad (2.2)$$

k ist proportional zum Impuls, und das Vorzeichen bestimmt die Ausbreitungsrichtung entlang der x -Achse. Daraus folgt eine andere Forderung:

(iii) *Wir wollen sicherstellen, dass unsere Gleichung konsistent ist mit der Symmetrie entgegengesetzter Richtungen. Daher wollen wir, dass nur gerade Potenzen von k auftreten.*

Daher gehen wir direkt zur zweiten Ableitung von ψ nach x :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = -k^2 A \cos(\omega t - kx). \quad (2.3)$$

Die erste Ableitung nach t , mit der wir auskommen wollen, ergibt

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi = -\omega A \sin(\omega t - kx). \quad (2.4)$$

In diese Gleichung können wir ω durch $\hbar k^2/2m$ ersetzen (folgt aus $k^{-1} = \hbar/p$ und $p^2/2m = \hbar\omega$ mit $\hbar = h/2\pi$) und erhalten

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar k^2}{2m} A \sin(\omega t - kx). \quad (2.5)$$

Hätten wir nicht einmal einen Sinus in (2.5) und das andere Mal einen Cosinus in (2.3), könnten wir beide wunderschön in eine Differentialgleichung der Form

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi \quad (2.6)$$

zusammenfassen.

Offensichtlich geht das so nicht. Es gibt jedoch eine andere mathematische Beschreibung einer Welle, die oft in der Analyse von klassischen Wellenphänomenen verwendet wird, und die dieses Problem nicht nach sich zieht. Wir benutzen die Beziehung

$$e^{-i\alpha} = \cos \alpha - i \sin \alpha, \quad (2.7)$$

und definieren einen neuen Ansatz

$$\psi(x, t) = A e^{-i(\omega t - kx)}. \quad (2.8)$$

Wenn wir nun (2.8) als die essentielle Form der Wellenfunktion eines freien Teilchen ansehen, erhalten wir

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi &= -k^2 A e^{-i(\omega t - kx)} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi \\ \frac{\partial}{\partial t}\psi &= -i\omega A e^{-i(\omega t - kx)} = -i\frac{E}{\hbar}\psi.\end{aligned}\tag{2.9}$$

Dies können wir umschreiben zu

$$\begin{aligned}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi &= -\frac{p^2}{2m}\psi \\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi &= E\psi.\end{aligned}\tag{2.10}$$

Identifizieren wir $\frac{p^2}{2m}$ als E , so können wir beide kombinieren und erhalten die Differentialgleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi.\tag{2.11}$$

Oder etwas allgemeiner, falls die Gesamtenergie, E , neben der kinetischen auch einen Term der potentiellen Energie, $V(x)$, enthält, so setzen wir

$$p^2 = 2m(E - V(x)) = \hbar^2 k^2.\tag{2.12}$$

Dies trägt einem Umstand Rechnung, der uns aus der klassischen Mechanik bekannt ist, dass nämlich ein Teilchen mit einer Gesamtenergie E einen Impuls p besitzt, der sich von einem Ort zum anderen ändert als Folge der räumlichen Änderung der potentiellen Energie V . Damit erhalten wir

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi + V(x)\psi,\tag{2.13}$$

welche als (*zeitabhängige*) *Schrödinger-Gleichung* bekannt ist.

Die rechte Seite besteht aus zwei Termen. Beachten wir die erste der beiden Glgn. 2.10, so sehen wir, dass der erste Term eine Multiplikation der Wellenfunktion mit der kinetischen Energie darstellt. Der zweite ist eine Multiplikation mit der potentiellen Energie. Da die Wellenfunktion ein im Raum ausgedehntes (mathematisches) Objekt ist, und die kinetische und die potentielle Energie im Raum variieren mögen, wie (2.12) zeigt, müssen wir den Wert der Wellenfunktion an jedem Ort mit den entsprechenden Werten für die kinetische bzw. potentielle Energie multiplizieren. In mathematische Sprechweise wird dies die Anwendung eines Operators genannt. Daher können wir

$$\mathcal{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\tag{2.14}$$

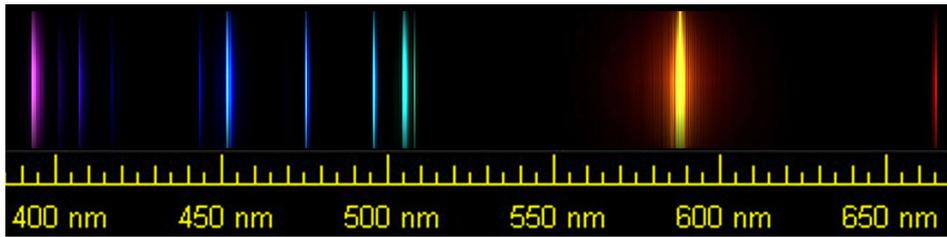


Abbildung 2.1: Emissionsspektrum des Heliumatoms. © NASA.

als Operator der kinetischen Energie und

$$\mathcal{V} = V \tag{2.15}$$

als Operator der potentiellen Energie identifizieren. Per Definition

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V}, \tag{2.16}$$

erhalten wir

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \mathcal{H}\psi, \tag{2.17}$$

wobei \mathcal{H} der *Hamilton-Operator* des Systems ist. Dieser Operator weist große Analogien zur Hamilton-Funktion in der klassischen Mechanik auf, welche die Gesamtenergie des Systems angibt. Für ein "normales" System, oder wie die Physiker sagen würden, für ein konservatives System, ist die Hamilton-Funktion die Summe der kinetischen Energien aller Teilchen des Systems, T , und der potentiellen Energie aller Teilchen im System, V .

Während wir in der klassischen Mechanik über alle Teilchen summieren müssen, benutzen wir in der Quantenmechanik diesen Ausdruck als Operator, welchen wir auf die Wellenfunktion anwenden. Die Wellenfunktion nimmt komplexe Werte an und hat die Dimensionalität der Anzahl der Teilchen im System multipliziert mit der räumlichen Dimensionalität des Systems. D.h. die Wellenfunktionen eines Teilchen in einem Potentialkasten hat drei Dimensionen: x , y und z . Die Anwendung des Hamilton-Operators auf diese Funktion oder des Operators der kinetischen Energie wie auch der potentiellen Energie generiert eine neue Funktion der gleichen Dimensionalität.

Es gibt keinen Weg, die Schrödinger-Gleichung von höheren Prinzipien zu deduzieren. Noch kann man sie beweisen. Seit ihrer Einführung hat sie sich jedoch in unzähligen Fällen bei der Berechnung bewährt, wobei die Berechnung der Energieniveaus von Helium (Abb. 2.1) durch den Norwegischen Physiker [Egil Hylleraas](#) (b. 15. Mai 1898, Engerdal – d. 28. Okt. 1965, Oslo) 1928 das erste bahnbrechende Beispiel war. Eine alternative Formulierung der Quantenmechanik wurde von Werner Heisenberg entwickelt, wobei diese Matrixalgebra benutzt. Diese Form ist Gegenstand fortgeschrittener Quantenmechanik-Vorlesungen. Sie ist vollständig äquivalent. Sie erlaubt jedoch nicht eine solche illustrative Präsentation wie die Schrödinger-Gleichung.

2.2 Die Wellenfunktion eines freien Teilchens, Wellenpakete

Ein freies Teilchen mit der Masse m und der Geschwindigkeit v bewege sich in x -Richtung, wobei der Impuls $p = mv$ und kinetische Energie $E = p^2/2m$ ist. Es hat die de Broglie Wellenlänge $\lambda = h/p$. Die zugehörige einfache Lösung der Schrödinger-Gleichung wäre von der Form

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - px) \right], \quad (2.18)$$

wobei wir die Beziehungen $E = \hbar\omega$ und $p = \hbar k$ benutzt haben. Diese Lösungen haben die Phasengeschwindigkeit $v_p = E/p = p/2m$, welche sich gerade von der Teilchengeschwindigkeit, der Gruppengeschwindigkeit, $v_g = p/m$ um den Faktor 2 unterscheidet.

Die Lösungen, wie sie durch (2.18) gegeben werden, haben jedoch ein großes Problem: Sie sind nicht im Raum lokalisiert, sondern erstrecken sich über den ganzen Raum. Daher sind diese Lösungen nicht geeignet, um ein reales Teilchen zu beschreiben. Wir müssen uns daran erinnern, dass jede Superposition von Lösungen wieder eine Lösung der Schrödinger-Gleichung ist. Dies war eine Forderung, die wir gestellt hatten. Diese Eigenschaft ist eine Folge der Linearität der Gleichung. Daher sollten wir solche Superpositionen suchen, die uns erlauben, ein Teilchen zu beschreiben, das im Raum lokalisiert ist. Wir sollten jedoch im Auge behalten, dass die Lokalisierung nicht beliebig scharf sein kann, weil wir sonst in Konflikt mit der Unschärferelation geraten.

Der Einfachheit willen, wollen wir der resultierenden lokalisierten Funktion den Verlauf einer Gauß-Funktion geben. Wir werden später sehen, dass dies auch physikalisch sinnvoll ist. Daher überlagern wir harmonische Wellen der Form (2.18) mit verschiedenen Impulsen p , wobei wir die einzelnen Funktionen mit (der Wurzel) einer Gauß-Funktion gewichten

$$f(p) = \frac{1}{(2\pi)^{1/4} \sqrt{\sigma_p}} \exp \left[-\frac{(p - p_0)^2}{4\sigma_p^2} \right]. \quad (2.19)$$

Dabei definiert σ_p die Breite der Impulsverteilung. Der Normalisierungsfaktor wurde so gewählt, dass das Integral über $f(p)^2$ eins ergibt.

Die resultierende Lösung ist dann

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(p) \psi_p(x - x_0, t) dp. \quad (2.20)$$

Gemeinhin bezeichnen wir ein System, das durch diese Gleichung beschrieben wird, als *Wellenpaket*. Wir behaupten, dass es geeignet ist, ein physikalisches System zu beschreiben. Daher wollen wir uns seine Eigenschaften genauer ansehen.

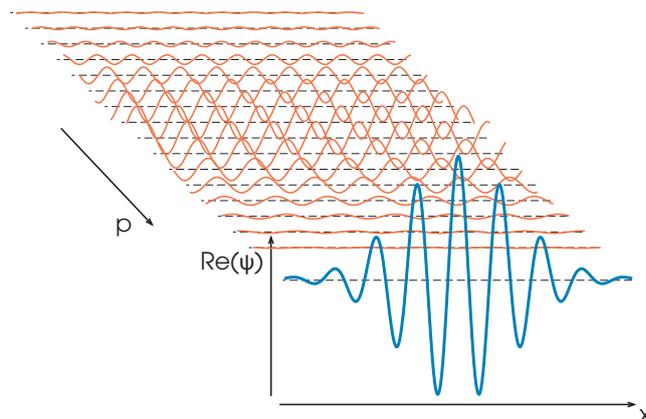


Abbildung 2.2: Konstruktion eines Wellenpakets aus der Summe von harmonischen Wellen mit verschiedenen Impulsen und daher auch verschiedenen Wellenlängen. Gezeigt ist nur der Realteil der Wellenfunktion. Im Vordergrund ist das resultierende Wellenpaket dargestellt.

Wenn wir die Zeitabhängigkeit für einen Augenblick ignorieren, erkennen wir, dass wir eine Überlagerung von harmonischen Wellen mit einem Frequenzspektrum wie durch (2.18) definiert erzeugt haben. Diese Funktionen oszillieren in x mit der Frequenz p . Wenn wir uns nun daran erinnern, dass zu einem Gauß-förmigen Frequenzspektrum auch eine Gauß-Verteilung im Ortsraum gehört, erkennen wir, dass wir tatsächlich eine Funktion generiert haben, die im Raum lokalisiert ist. Abb. 2.2 illustriert die Konstruktion eines Wellenpakets aus harmonischen Wellen. Wir erhalten eine schnell oszillierende Funktion unter einer Gauß-förmigen Einhüllenden. Man sollte im Auge behalten, dass nur der Realteil der Funktion gezeichnet werden konnte. Wir werden die Bedeutung dieser Bemerkung gleich sehen.

2.3 Orts- und Impulsraum

Es ist aufgrund der Art und Weise, wie wir das Wellenpaket konstruierten, offensichtlich, dass es nicht nur im Ortsraum einen Gauß-förmigen Verlauf hat, sondern dass auch die Impulse Gauß-verteilt sind. Das ist eine direkte Folge von (2.19). Wenn wir erneut die Lösungen, die durch (2.18) gegeben sind, betrachten, dann erkennen wir, dass sie auch aus einem zweiten Grund neben der fehlenden Lokalisierung unphysikalisch sind. Für diese Lösungen ist die Energie, d.h. auch der Impuls, scharf definiert. Dies ist aufgrund des Unschärfeprinzips unrealistisch. Unsere neu konstruierten Wellenpakete dagegen haben nicht nur eine Breite im Ortsraum, sondern auch in der Impulsverteilung. Da-

her sind sie ideal geeignet, um die Unschärferelation zu erfüllen. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die Breite im Ortsraum zunimmt, wenn man die Impulsverteilung schmaler macht. Auch dies ist in Übereinstimmung mit der Unschärferelation. Was wir gerade in Worten formuliert haben, lässt sich auch in mathematischer Weise allgemeiner formulieren. Wenn wir eine Wellenfunktion betrachten, die im Ortsraum definiert ist, dann erhalten wir die korrespondierende Darstellung im Impulsraum durch eine Fourier-Transformation.

Wenn wir ein Wellenpaket betrachten, dass durch

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} f(p) \psi_p(x - x_0, t) dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(p) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - px)\right] dp\end{aligned}\quad (2.21)$$

gegeben ist, erkennen wir, dass die Glg. 2.21 die Struktur einer Fourier-Transformation mit der inversen Transformation

$$f(p) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - px)\right] dx\quad (2.22)$$

hat.

Wir können daher eine äquivalente Wellenfunktion im Impulsraum darstellen, wenn wir $f(x)$ verwenden

$$\tilde{\psi}(p, t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \psi_x(p - p_0, t) dx.\quad (2.23)$$

Die Beschreibung ist in jeder der beiden Darstellungen äquivalent. $f(x)$ ist wieder eine Funktion mit Gauß-Form

$$f(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/4} \sqrt{\sigma_x}} \exp\left[-\frac{(x - x_0 - v_0 t)^2}{4\sigma_x^2}\right].\quad (2.24)$$

$v_0 = p_0/m$ ist die Gruppengeschwindigkeit, mit der sich das (Zentrum des) Teilchen fortbewegt. Die Breiten der beiden Gauß-Kurven sind bei $t = 0$ umgekehrt proportional zueinander und es gilt

$$\sigma_x^2 = \frac{\hbar^2}{4\sigma_p^2} \left(1 + \frac{4\sigma_p^4 t^2}{\hbar^2 m^2}\right).\quad (2.25)$$

Der 2. Summand in der Klammer sagt, dass die Breite im Ort mit der Zeit zunimmt. Da wir den Impuls nicht beliebig genau kennen können, können wir auch mit zunehmender Zeit immer schlechter vorhersagen, wo sich das Teilchen in der Zukunft befinden wird.

Was ist dann aber die Bedeutung der schnell oszillierenden Struktur des Real- bzw. Imaginärteils der Wellenfunktion? Dies ist einfach zu erkennen, wenn wir uns erinnern, dass uns anschaulich gesehen, die Fourier-Transformation das Frequenzspektrum liefert. Wenn uns also die Fourier-Transformation zu dem Impuls und somit zur Geschwindigkeit führt, dann muss die Oszillationsstruktur Ausdruck der Geschwindigkeit sein. Wir können also ahnen, dass uns die Einhüllende sagt, wo das Teilchen ist, während die Oszillationsstruktur die Geschwindigkeit bzw. den Impuls wiedergibt. Nun ist die Wellenfunktion eine komplexe Größe. Wie wir sehen (Abb. 2.3), ist die Phase für Real- und Imaginärteil des Wellenpakets gerade um $\pi/2$ gegeneinander verschoben. Was sich daher schnell ändert, ist die Phase der komplexen Zahl, ψ , d.h. das Verhältnis von Real- zu Imaginärteil. In der Analyse klassischer Wellenphänomene ergibt sich die richtige physikalische Lösung aus dem Realteil dieser komplexen Größe. In der Quantenmechanik verlangen wir nicht diese Beschränkung. Das ist eine neue Zutat.

2.4 Die Kopenhagener Interpretation

Bevor wir das Konzept des Wellenpakets endgültig akzeptieren können, müssen wir uns darüber Gedanken machen, wie wir die Wellenfunktion physikalisch interpretieren wollen, um damit Kontakt mit der realen Welt herzustellen. Wenn wir das Unschärfeprinzip im Auge behalten und die erforderliche Breite in der Ortsverteilung bedenken, dann ist es vielleicht nicht zu verwegend zu behaupten, dass die Wellenfunktion mit der Wahrscheinlichkeit in Verbindung stehen muss, das Teilchen an einem Ort zu finden, wenn wir eine Messung durchführen. Da die Wellenfunktion sich über ein bestimmtes Gebiet erstreckt, werden sich auch die Resultate unserer Messung über ein bestimmtes Gebiet erstrecken.

Es geht auf [Max Born](#) (b. 11. Dez. 1882, Breslau – d. 5. Jan. 1970, Göttingen) in 1926 zurück, wie die Wellenfunktion zu interpretieren ist und dass es insbesondere nicht die Wellenfunktion selbst ist, sondern deren Absolutquadrat, welches die Wahrscheinlichkeitsdichte angibt, nach der wir suchen. Wir definieren

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2. \quad (2.26)$$

Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zu einem gegebenen Zeitpunkt in dem Bereich zwischen x und Δx zu finden, die sog. *Aufenthaltswahrscheinlichkeit*, ist dann $\rho(x, t)\Delta x$. Per Definition ist $\rho(x, t)$ eine reelle und immer positive Funktion. Wir haben nur sicher-

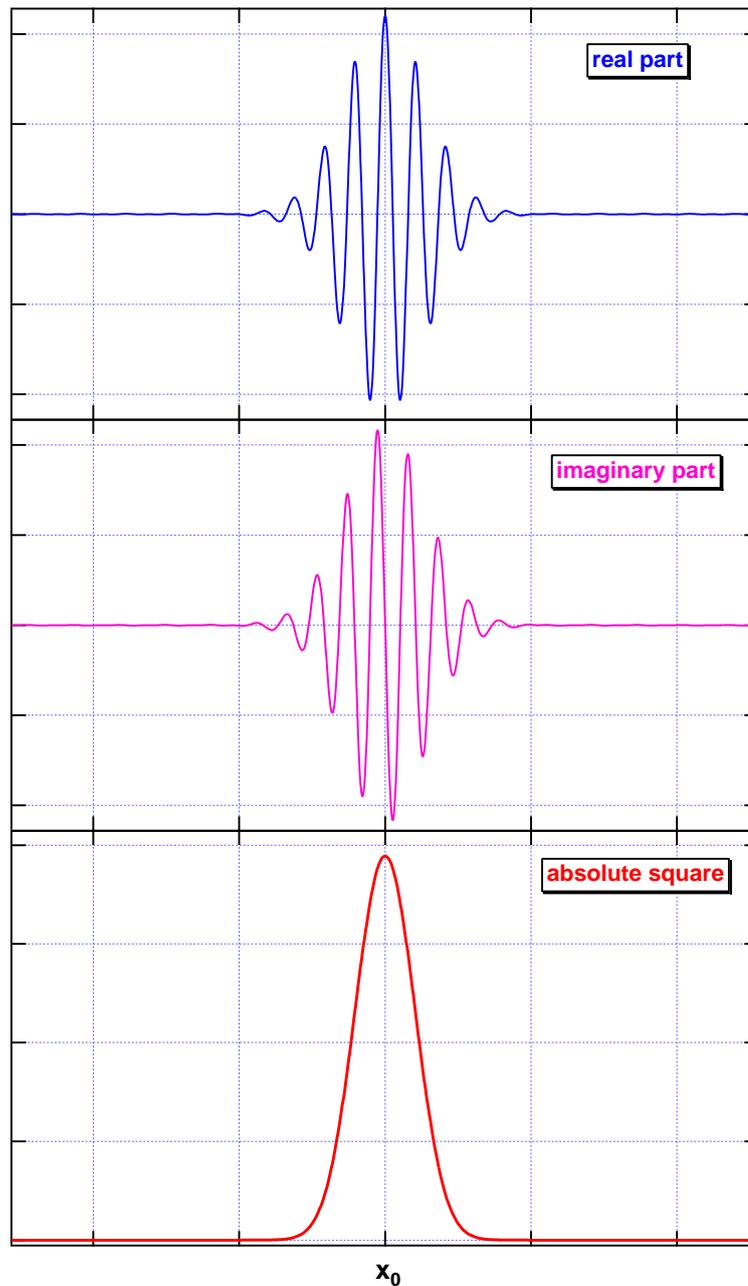


Abbildung 2.3: Real- und Imaginärteil eines Wellenpakets sowie dessen Absolutquadrat. Das Absolutquadrat kann mit der Wahrscheinlichkeitsdichte identifiziert werden. Die Oszillationsstruktur im Real- und Imaginärteil spiegelt den Impuls des Teilchens wieder. Es sollte bemerkt werden, dass sehr ähnliche Funktionen auch im Impulsraum resultieren.

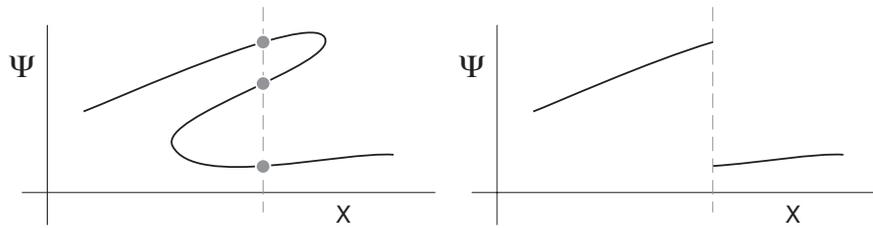


Abbildung 2.4: Unzulässige Lösungen der Schrödinger-Gleichung.

zustellen, dass das Integral über den gesamten Raum für alle Zeiten die Wahrscheinlichkeit eins ergibt. Dies führt zur Normalisierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx = 1. \quad (2.27)$$

Es besteht eine auffällige formale Ähnlichkeit zwischen der mittleren Energiedichte $\omega(x, t) = a |E(x, t)|^2 / 2$ einer Lichtwelle und der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x, t) = \psi^2(x, t)$ zu einer Wellenfunktion. Die Feldstärke ist aber etwas, das wir messen können. Dahingegen ist die Wellenfunktion selbst Experimenten nicht zugänglich. Nur das Betragsquadrat der Wellenfunktion kann direkt durch Experimente bestimmt werden.

Wenn wir nun wieder das Wellenpaket betrachten, das wir oben diskutiert haben, dann erkennen wir, dass wir besser das Absolutquadrat hätten zeichnen sollen, wenn wir wissen wollen, wo das Teilchen lokalisiert ist (Abb. 2.3). Nun erhalten wir ein Teilchen, das im Orts- und Impulsraum verschmiert ist. Wir können niemals die Wahrscheinlichkeitsdichte-Funktion bestimmen, indem wir nur eine Messung durchführen oder nur ein Teilchen zu einer Zeit betrachten. Wenn wir jedoch die Messung vielfach wiederholen, werden die Ergebnisse so verteilt sein, wie es die Wahrscheinlichkeitsdichte vorsieht. Bevor wir die Messung durchführen, können wir den Aufenthaltsort nicht genauer wissen, als die Wellenfunktion es uns erlaubt. Nach der Messung wissen wir den Ort exakt. Aber wir haben durch die Messung auch das System verändert. Wir werden auf diese schwierigen Fragen mehrfach zurückkommen. Insgesamt machen diese Feststellungen die *statistische Interpretation* der Wellenfunktion aus.

Anforderungen an die Wellenfunktion: Damit wir die Wellenfunktion in dem oben diskutierten Sinne interpretieren können, muss sie einige Bedingungen erfüllen:

- (i) $\psi(x)$ darf nur einen Wert an jedem Ort x im Raum haben, damit $\psi(x)^2$ eindeutig als Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte interpretiert werden kann.
- (ii) $\psi(x)$ muss stetig differenzierbar sein, um an jedem Ort eine sinnvolle zweite Ableitung aufzuweisen.

(iii) $\psi(x)$ darf nicht über ein endliches Gebiet des Raums unendlich groß werden, damit die Wellenfunktion normierbar bleibt.

2.5 Beispiel: Beugung eines Elektronenstrahls

Wir wollen diesen Gedanken an einem Beispiel weitergehend diskutieren. [Richard Feynman](#) (b. 11. May 1918, New York – d. 15. Feb. 1988, Pasadena) schreibt auf Seite 1 seiner Lectures zur Quantenmechanik, dass das Doppelspalt-Experiment *“has in it the heart of quantum mechanics, [but] in reality it contains the only mystery.”* Nehmen wir an, wir könnten einen Strahl von Elektronen präparieren und richten diesen auf eine Blende, die zwei Schlitze aufweist, deren Breite und Abstand mit der de Broglie-Wellenlänge der Elektronen vergleichbar sind. Wir würden dann aufgrund der Wellennatur der Elektronen hinter der Blende auf einem Leuchtschirm oder einer photographischen Platte Beugung und Interferenz beobachten, wie wir sie aus optischen Versuchen kennen.

Randbemerkung: Dieser Versuch ist schwer durchzuführen, so dass dies erst 1961 Lars Jönsson (Z. Physik 161, 454 (1961)) gelang. Aber die Experimente von Davisson und Germer zur Diffraktion von Elektronen an einem Kristall zeigen, dass diese Idee für viele Streuzentren funktioniert. Wir werden später sehen, dass man diese Experimente auch mit Atomen und Molekülen wirklich durchführen kann.

Auf dem Schirm werden wir ein Streifenmuster beobachten. Diese Streifen kommen im optischen Analogon dadurch zustande, dass das Licht, das durch den rechten Spalt trat, mit demjenigen, das durch den linken Spalt trat, interferiert (Abb. 2.5). Immer dann, wenn sich die Wellen konstruktiv überlagern, sehen wir einen hellen Streifen, wenn sie sich destruktiv überlagern, sehen wir einen dunklen Streifen. Dies fällt uns leicht zu akzeptieren.

Wir bekommen anschauliche Probleme, wenn wir das Licht durch Elektronen ersetzen. Es passiert aber genau das Gleiche. Nur die Größenskalen ändern sich, weil wir die optische Wellenlänge durch die de Broglie-Wellenlänge ersetzen müssen. Aber ist es nicht so, dass das Elektron entweder durch den einen oder den anderen Spalt geflogen sein muss? Woher weiß das Elektron dann etwas von dem anderen Spalt oder den anderen Elektronen, so dass es sich an die Regeln der Interferenz halten kann?

Wir können das experimentell ausprobieren, indem wir einen Elektronenstrahl so niedriger Intensität verwenden, dass wir ein Elektron nach dem anderen auf dem Leuchtschirm registrieren können. Es ist dann auch unwahrscheinlich, dass ein Elektron mit einem anderen irgendwie wechselgewirkt hat. Was wir in diesem Fall beobachten, ist in Abb. 2.6 dargestellt. Wir beobachten das Erscheinen einzelner Leuchtpunkte. Erst nachdem wir eine größere Zahl registriert haben, können wir eine räumliche Verteilung

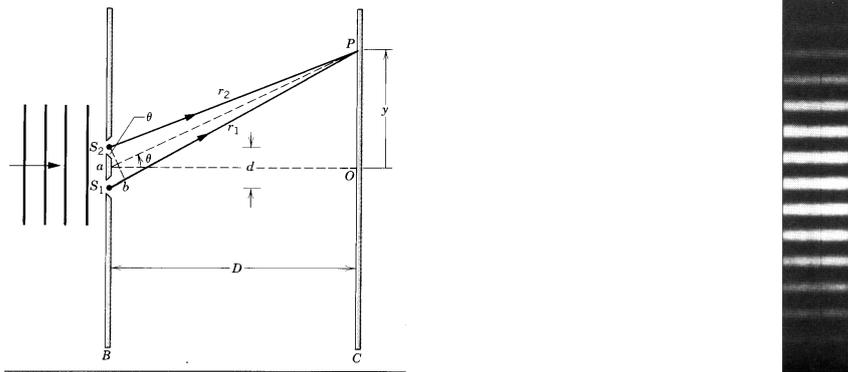


Abbildung 2.5: Schema eines Doppelschlitzexperiments und resultierendes Streifenmuster.

erkennen, die dem erwarteten Streifenmuster entspricht. D.h. es ist die statistische Verteilung der Ereignisse, die zum Streifenmuster führt und die Interferenzerscheinung wiedergibt.

Aber woher weiß das einzelne Elektron nun, wo es hinfliegen muss und durch welchen Spalt ist es geflogen? Diese Frage ist in gewisser Weise müßig. Sie würde erst dann interessant, wenn wir feststellen könnten, wo das Elektron lang fliegt. Jeder Versuch aber, eine Apparatur zu bauen, die zuerst misst, durch welchen Spalt das Elektron fliegt, um dann zu verfolgen, wie sich die Interferenzerscheinung bildet, führt zu dem frustrierenden Ergebnis, dass das Interferenzmuster verschwindet. Offensichtlich muss das Elektron ungestört durch beide Spalte fliegen, um interferieren zu können. Erst wenn wir den Ort messen, entscheidet sich, wo sich ein einzelnes Elektron befindet. Vorher sagt uns das Quadrat der Wellenfunktion nur, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, es an einem bestimmten Ort zu finden.

Wir können daher festhalten:

- (i) *Es ist nicht möglich, den Pfad eines einzelnen Quantenteilchens zu verfolgen.*
- (ii) *Absolute Vorhersagen über einzelne Teilchen sind nicht möglich.*

Es bleibt anzumerken, dass ein optisches Experiment bei so niedriger Lichtintensität, dass wir einzelne Photonen registrieren könnten, genau die gleiche Beobachtung liefern würde.

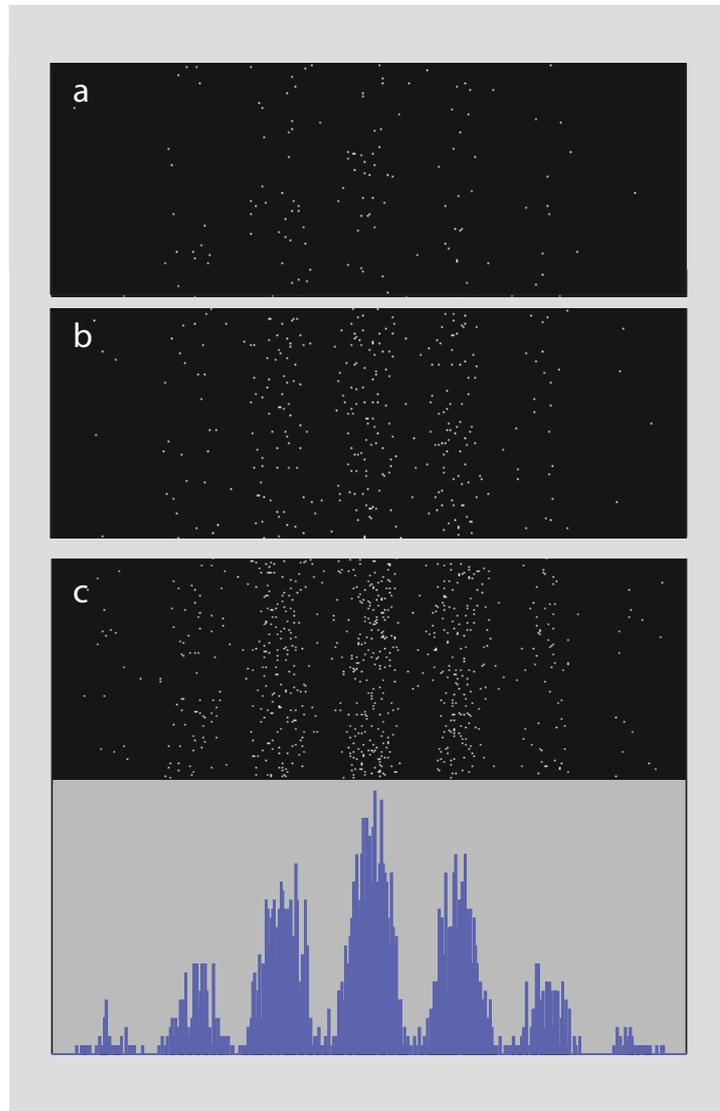


Abbildung 2.6: Zeitliche Herausbildung des Interferenzbildes hinter einem Doppelspalt. Die Bilder a - c zeigen die registrierten Ereignisse nach einer zunehmenden Beobachtungszeit. Das Panel unten gibt die Zahl der Ereignisse in einer Spalte als Balkendiagramm wieder.

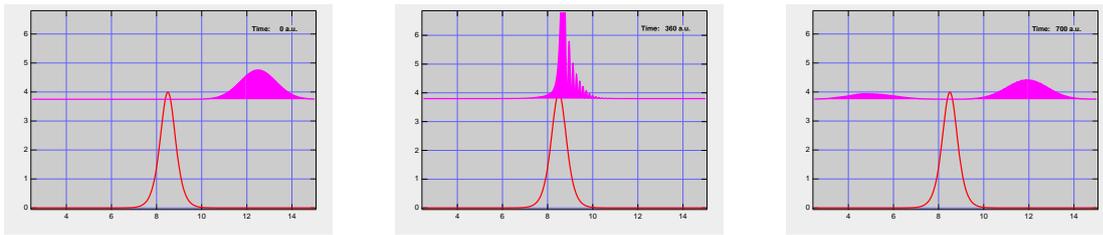


Abbildung 2.7: Ein Wellenpaket durchtunnelt eine Barriere.

2.6 Tunneleffekt

Ein wichtige Eigenschaft von Quantenteilchen ist, dass sie sich an Orten aufhalten können, an denen dies klassischen Teilchen nicht erlaubt ist. Genauer gesagt, gibt es eine Wahrscheinlichkeit, dass Teilchen an einem Ort zu finden, an dem es klassisch nicht zu erwarten ist.

Betrachten wir dazu ein Teilchen, dargestellt durch ein Wellenpaket, das auf eine Barriere zu läuft, d.h. auf einen Bereich im Ortsraum, an dem die potentielle Energie so hoch ist, dass ein sich klassisch verhaltendes Teilchen sich nicht dort aufhalten könnte. Das Teilchen würde nach der klassischen Physik reflektiert werden.

Abb. 2.7 zeigt eine solche Situation. Für unser Quantenteilchen beobachtet man, dass ein Teil des Wellenpakets die Potentialbarriere durchdringt. D.h. es gibt eine gewisse Wahrscheinlichkeit das Teilchen auf der anderen Seite zu finden. Wir hatten oben definiert, dass unser Wellenpaket aus ebenen Wellen zusammengesetzt ist, die durch

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp[-i(\omega t - kx)]. \quad (2.28)$$

beschrieben werden. Dabei ist k gegeben durch

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V(x))}. \quad (2.29)$$

Im Bereich der Potentialbarriere wird der Ausdruck unter der Wurzel negativ. D.h. k wird imaginär. Damit hat dann aber der Exponent in

$$\exp[-i(\omega t - kx)] \quad (2.30)$$

einen reellen Anteil. D.h. in diesen Bereich erhalten wir statt der nur oszillierenden Wellenfunktion eine entlang der Ausbreitungsrichtung x exponentiell abfallende Amplitude. Desto weiter also das Teilchen in die Potentialbarriere eindringt, desto kleiner wird das Absolutquadrat und damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Sie ist aber für einen ausgedehnten Bereich immer noch verschieden von Null. D.h. ein Teil der Teilchen

dringt in die Barriere ein und durchdringt sie gegebenenfalls. Der restliche Anteil wird an der Barriere reflektiert.

Der Anteil, der die Barriere durchdringt, wird durch das Pfadintegral durch die Barriere gegeben

$$\begin{aligned}
 T &= \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \text{Im}(k) \, dx \right] \\
 &= \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(V(x) - E)} \, dx \right].
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

Dieser Ausdruck ist als *Gamov-Faktor* ([Georgiy Antonovich Gamov](#), b. 4. März 1904, Odessa – 19. Aug. 1968, Boulder, USA) bekannt.

Der Tunneffekt manifestiert sich in vielfältigen chemischen und physikalischen Effekten. Dazu gehören der β -Zerfall und der Ammoniak-Maser. Er ist aber auch Grundlage vielfältiger technischer Geräte, wozu das Rastertunnelmikroskop und diverse Bauteile in der Elektronik gehören.

2.7 Excurs: Solving the time-dependent Schrödinger equation

The time-dependent Schrödinger equation for the wave function ψ is

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\mathcal{T} + \mathcal{V}) \psi, \tag{2.32}$$

where \mathcal{T} is the kinetic energy operator and \mathcal{V} is the potential energy operator. We have made our life easy by setting \hbar and the mass of the particle, m , to 1. The formal solution to (2.30) is

$$\psi(t_0 + \Delta t) = \exp[-i \Delta t (\mathcal{T} + \mathcal{V})] \psi(t_0), \tag{2.33}$$

from which it is clear that the wave packet after a time Δt can be calculated by evaluating the potential energy and kinetic energy operator, taking the exponential of it and applying it to the wave packet at time t_0 .

2.7.1 The split operator method

What makes solving (2.30) cumbersome is the incompatible form of the two energy operators. In real space the kinetic energy operator contains differential operators of the

form $\partial/\partial x$. In momentum space the kinetic energy operator is very simple, but the potential energy operator becomes complicated. Hence, in order to make the calculation as simple as possible, one would like to apply the potential energy operator in real space and the kinetic energy operator in momentum space. For this purpose we split the exponential in Eq. 2.31 into several steps

$$\psi(t_0 + \Delta t) = \exp[-i T \Delta t/2] \exp[-i V \Delta t] \exp[-i T \Delta t/2] \psi(t_0). \quad (2.34)$$

The advantage of splitting the kinetic operator symmetrically about the potential energy operator lies in the fact that then numerical errors are reduced to the order $(\Delta t)^3$. Now we can sequentially apply one operator after the other. By first transforming the wave packet into the space, where this is most easily done, the calculation becomes very simple. This scheme is called the *split operator method*.

Fourier transforms are used to convert the complex real space wavefunction into its corresponding momentum space analogue. In momentum space the kinetic energy operator becomes as simple to apply as the potential energy operator is in real space, i.e. each point of the wavefunction is to be multiplied by a complex number which is constant with time but dependent on the position in the wave function. All calculations are carried out on two grids, one in real space and one in momentum space. The grid points do not move with time, it is only the value of the wave function at each grid point which changes with time. Because applying the operators is so simple now, the only time consuming steps are the Fourier transforms. Nowadays, Fast Fourier Transform (FFT) algorithms are available on nearly every computer. Nevertheless, the computer will typically spend 90% of the time executing the FFT code.

Abb. 2.8 shows a flow diagram for the split operator method and illustrates how, by the clever combination of sequential half time kinetic energy operator steps, a propagation loop may be set up requiring only two Fourier transformations per iteration loop. The correct real space wavefunction is not calculated at each step. This requires a few extra steps at the end, or each time one wants to inspect the intermediate result.

2.7.2 Starting conditions

The initial wavefunction of the particle must be chosen in such a way that it simulates a particle of the required energy, yet is localised in space such that when the time development begins it has negligible overlap with the feature in the potential whose interaction on the travelling wave packet we want to study. A flexible, yet simple form has been proposed by Eric Heller (J.Chem.Phys. 62, 1544 (1975)) which uses two complex parameters in addition to the mean position, x_0 , and momentum, p_0 , in its definition. The first of these two complex parameters, α , defines the width of the wave packet in both real and momentum space, while the second, γ , provides for its normalisation and

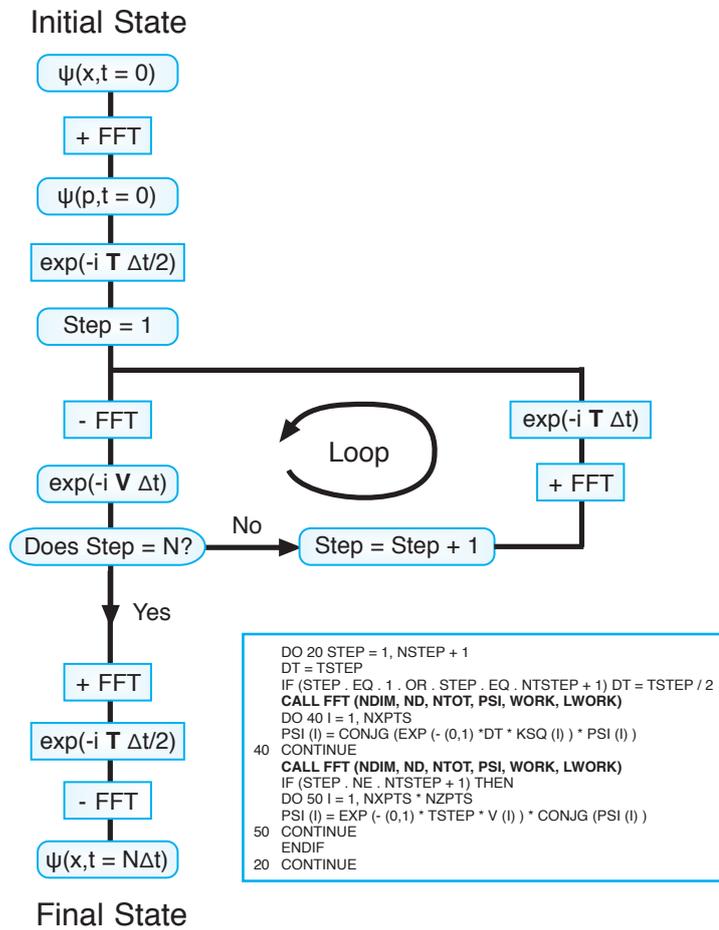


Abbildung 2.8: A flow diagram for the split operator algorithm showing how, inside the iteration loop, the two half steps are combined to give an efficient cycle requiring only two FFT's. Also shown in the inset is the appropriate code in FORTRAN. From [2]

initial phase. The shape function is a Gaussian, giving a wavefunction of the form

$$\psi(x, t_0) = \exp [i\alpha(x - x_0)^2 + ip_0(x - x_0) + i\gamma t]. \quad (2.35)$$

It is important to recognise that after the initial definition, no constraint is placed upon the shape of the wavefunction. If the width parameter a is defined to be purely imaginary, then the wave packet will be of minimum uncertainty. This means that the product of the real and momentum space widths is unity (in atomic units) and will increase forward and backwards in time in the absence of a varying interaction potential. By definition the initial momentum space wavefunction is also a Gaussian having the form

$$\psi(p, t_0) = \frac{1}{\sqrt{-2i\alpha t}} \exp \left[i \frac{(p - p_0)^2}{4\alpha} + ipx_0 + i\gamma t \right]. \quad (2.36)$$

The length of the time steps required to give accurate propagation results depends on the rate at which the third order expansion to the exponential operators converges. A rule of thumb is that the product $\Delta t E_{max}$ must be less than 0.1, where E_{max} is the maximum energy encountered in the interaction. That typically results in a total of 200 to 500 integration steps for a simple system depending on the kinetic energy of the particle.

After propagating the wave packet for some time, we can always calculate the probability density in real or momentum space, and study the result. It is straight forward to create an animation.

2.7.3 Problem suggestion

Study the tunnelling through a [Eckart barrier](#) (Phys. Rev. 35, 1303 (1930)).

An Eckart barrier is given by:

$$V(x) = \frac{B\xi}{(1 + \xi)^2}, \text{ with } \xi = \exp [(x - x_0)/d], \quad (2.37)$$

where x_0 is the location of the centre of the barrier and $2\pi d$ its width. The height is $B/4$. The shape of the barrier is smooth and very similar to a Gaussian.

- 1) Find a way to determine how much of the wave packet passes through the barrier
- 2) Do computer experiments for different heights of the barrier, energies of the wave-packet, width of the barrier
- 3) Read in your physics book about the tunnel effect. Can you find in your experiments what is discussed there?

The analytical solution for the tunnelling through a Eckart barrier is given by

$$T = 1 - \frac{1 + \cosh(\pi d \sqrt{8Bm - 1})}{\cosh(4\pi d \sqrt{2Em}) + \cosh(\pi d \sqrt{8Bm - 1})}, \quad (2.38)$$

where E and m are the particle mass and energy, respectively.

4) Compare your experimental results to the theoretical prediction.

3 Stationäre Probleme

3.1 Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Viele Probleme in der Chemie haben mit Situationen zu tun, in denen wir nicht besonders an der zeitlichen Änderung interessiert sind, oder aber auf den Zeitskalen, die wir betrachten, keine Änderungen vorstatten gehen. Wenn wir z.B. beschreiben (berechnen) wollen, wie die Struktur eines bestimmten Moleküls aussieht, welche Bindungen bestehen und wie stark sie sind, dann sind das Eigenschaften, die sich nicht ändern. Genauer gesagt meint das, dass es keinen Unterschied machen darf, ob wir eine dieser Eigenschaften jetzt oder eine gewisse Zeit später messen. Für diesen Zweck würden wir uns eine einfachere Gleichung wünschen, in der die Zeit nicht mehr vorkommt und das Molekül durch eine zeitunabhängige Wellenfunktion beschrieben wird.

Wollen wir allerdings beschreiben, wie sich während einer chemischen Reaktion die einzelnen Atome der Reaktanden bewegen, dann brauchen wir sehr wohl eine explizit zeitabhängige Theorie.

Ein kurze Inspektion der Schrödinger-Gleichung (2.17) zeigt, dass es wenig sinnvoll wäre, wenn wir einfach eine Wellenfunktion annähmen, die von der Zeit unabhängig wäre, weil dann die linke Seite der Gleichung identisch Null würde. Wenn wir uns aber zurückbesinnen auf die Diskussion über die Interpretation der Wellenfunktionen, dann sehen wir einen einfachen Ausweg. Wenn sich nur die Phase der Wellenfunktion ändere, dann bliebe das Betragsquadrat konstant. Da wir gesehen hatten, dass wir die Wellenfunktion selbst nicht messen können, sondern nur deren Betragsquadrat, hätten wir damit eine Funktion, die sich zwar zeitlich änderte, aus der sich aber zeitlich konstante Messwerte ergäben. Wir machen einen Ansatz der Form

$$\psi(x, t) = e^{-iE/\hbar(t-t_0)}\psi(x, t_0), \quad (3.1)$$

wobei $\psi(x, t_0)$ die Wellenfunktion zum Zeitpunkt t_0 ist. Die weitere zeitliche Entwicklung ist dann ausschließlich durch den Vorfaktor gegeben. Da die Anfangsphase ohne praktische Bedeutung und damit frei wählbar ist, können wir auch vereinfachend schreiben

$$\psi(x, t) = e^{-iE/\hbar t}\psi(x). \quad (3.2)$$

Setzen wir diese Funktion in die Schrödinger-Gleichung ein, so erhalten wir

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{-iE/\hbar t} \psi(x) = \mathcal{H} e^{-iE/\hbar t} \psi(x). \quad (3.3)$$

Wir können die zeitliche Ableitung ausführen und auf beiden Seiten durch $\exp[-iE/\hbar t]$ teilen, da \mathcal{H} nicht von der Zeit abhängen soll. Somit erhalten wir

$$\mathcal{H}\psi = E\psi. \quad (3.4)$$

Diese Gleichung wird als *zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung* bezeichnet und ist be-
dauerlicher Weise für viele Leute die Schrödinger-Gleichung per se. Wir sollten uns
allerdings merken, dass sie nur eine Teilmenge aller Probleme beschreibt und die zeit-
abhängige Schrödinger-Gleichung ihr übergeordnet ist. Sie erlaubt uns nur die Beschrei-
bung von der Zeit unabhängiger, d.h. *stationärer Zustände*.

Von der mathematischen Form her ist Glg. 3.4 das, was die Mathematiker eine *Eigenwertgleichung* nennen. Auf der linken Seite der Gleichung haben wir das Produkt eines Operators mit einer Funktion. Durch diese Vorschrift wird per Definition eine neue Funktion erzeugt. Oder genauer gesagt - es ist eine Forderung an jeden in diesem Zusammenhang physikalisch sinnvollen Operator, dass die Anwendung des Operators auf eine Funktion wieder eine sinnvolle Funktion ergibt. Die rechte Seite der Gleichung besagt, dass das Ergebnis die ursprüngliche Funktion multipliziert mit einer reellen Zahl ist. Das ist eine recht restriktive Forderung. Diejenigen Funktionen, die dieser Forderung genügen, nennt man *Eigenfunktionen* des Operators und die zugehörigen reellen Zahlen E *Eigenwerte*.

3.2 Der harmonische Oszillator

Wir wollen als nächstes ein Problem studieren, für das die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung geeignet ist, um dann die Eigenschaften der Lösungen zu diskutieren.

Als erstes wollen wir die Schrödinger-Gleichung auf das Problem des harmonischen Oszillators anwenden. Dieser ist ein einfaches Modell für die Vibration in einem zwei-atomigen Molekül. Aber auch unzählige andere Probleme wie z.B. die Schwingungen eines Atoms in einem Kristallgitter können durch dieses Modell beschrieben werden. Durch die Schwingung der Atome im Molekül wird die Bindung wie eine Feder um die Gleichgewichtslage, r_e herum gedehnt oder komprimiert. Wir wollen diese Auslenkung $x = r - r_e$ nennen.

Wenn x klein ist, wird die potentielle Energie in guter Näherung beschrieben durch

$$V(x) = \frac{k}{2} x^2, \quad (3.5)$$

wobei k die Kraftkonstante genannt wird, da uns bekanntlich die erste Ableitung des Potentials die Rückstellkraft gibt ($F = -kx$).

Wir erhalten also für den harmonischen Oszillator den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2, \quad (3.6)$$

woraus sich durch Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung (3.4)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2 \right) \psi = E\psi \quad (3.7)$$

ergibt. Das ist die Gleichung, für die wir Lösungen suchen müssen. Es ist eine glückliche Fügung, dass die Gleichung für den harmonischen Oszillator einfach genug ist, dass sie analytisch gelöst werden kann. Für die allermeisten chemischen Probleme ist das nicht der Fall, und man wird numerisch die Lösungen suchen müssen. Es ergibt sich, dass die Gleichung durch eine Serie von Funktionen und Eigenwerten gelöst wird (Abb. 3.1). Die Funktionen lassen sich – unter Vernachlässigung eines komplizierten Normierungsfaktors – schreiben als

$$\psi_n \propto e^{-\beta/2 x^2} H_n(\beta^{1/2} x), \quad (3.8)$$

wobei die Funktionen H_n einen festen Platz im Lexikon spezieller mathematischer Funktionen haben und *Hermite'sche Polynome* genannt werden und definiert wurde, dass

$$\beta = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}. \quad (3.9)$$

Die ersten Hermite'schen Polynome sind in Tab (3.1) aufgeführt. (NB: Die eingeführten Lösungen sind noch nicht normiert.) Zu diesen Lösungen gehören die Eigenwerte

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\sqrt{k/m} \text{ mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.10)$$

Wir können setzen, dass

$$\omega = \sqrt{k/m}. \quad (3.11)$$

Wir sollten uns erinnern, dass dieser Ausdruck in der klassischen Mechanik gerade die Schwingungsfrequenz eines harmonischen Oszillators (z.B. Pendel) beschreibt. D.h. hier zeigt sich eine Analogie. Wir erhalten dann

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega \text{ mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.12)$$

Dieses Ergebnis zeigt, dass das System nur bestimmte Quantenzustände annehmen kann. Nur für diskrete Energiewerte E_n ergeben sich physikalisch sinnvolle Lösungen

Tabelle 3.1: Hermite'sche Polynome

n	$H_n(z)$
0	1
1	$2z$
2	$4z^2 - 2$
3	$8z^3 - 12z$
4	$16z^4 - 48z^2 + 12$
5	$32z^5 - 160z^3 + 120z$

der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung. Dies sind die erlaubten stationären Zustände des harmonischen Oszillators.

Wir sehen, dass diese Zustände eine Serie bilden, wobei für den energetischen Abstand jeweils gilt, dass

$$\Delta E = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (3.13)$$

D.h. die Energieniveaus sind äquidistant. Für das energetisch niedrigste Niveau finden wir

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (3.14)$$

D.h. dieses Niveau hat nicht die Energie Null, sondern eine Energie, die dem halben Energieabstand der einzelnen Niveaus entspricht. Man bezeichnet diese Energie als *Nullpunktsenergie*. Warum kann das System keinen Zustand mit der Energie Null einnehmen? Nun, dann müsste das Teilchen sich exakt im Minimum der Potentialkurve aufhalten, zudem müsste es dort stillstehen. D.h. Ort und Impuls wären beliebig scharf definiert. Das ist mit der Unschärferelation nicht vereinbar.

3.3 Die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators

Betrachten wir als nächstes die Eigenfunktionen für die Schrödinger-Gleichung des harmonischen Oszillators (Abb. 3.1). Der erste Faktor in (3.8) hat die Form einer Gauß-Funktion und die erste Lösung ψ_0 ist identisch dieser. D.h. im Grundzustand ist die Wellenfunktion eine Gauß-Funktion. Wir sehen auch, dass ein signifikanter Anteil der Wellenfunktion im klassisch verbotenen Bereich des Potentials liegt.

Die höheren Wellenfunktionen haben alle Nullstellen, oder genauer die Wellenfunktion ψ_n hat genau n Nullstellen. Diese werden *Knoten* genannt. Da wir das Betragsquadrat

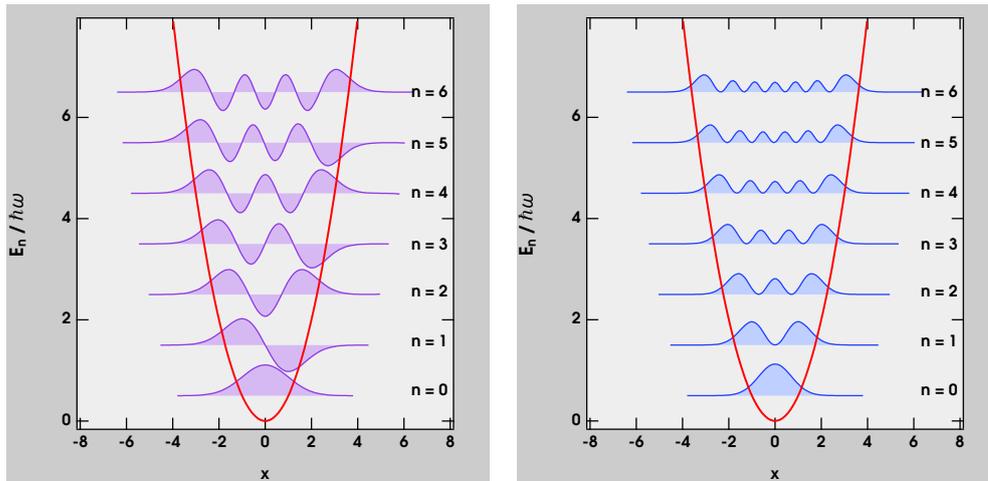


Abbildung 3.1: Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators und deren Quadrate.

der Wellenfunktion als Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für das Teilchen interpretieren müssen, gibt es also Stellen, an denen sich das Teilchen nie aufhält, obwohl dies klassisch erlaubt wäre.

Wir stellen des Weiteren fest, dass die Wellenfunktionen alle entweder symmetrisch oder anti-symmetrisch hinsichtlich einer Spiegelung am Ursprung sind. D.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist symmetrisch, oder das Teilchen ist genauso wahrscheinlich rechts wie links vom Gleichgewichtsabstand zu finden, so dass der Erwartungswert $\langle x \rangle = 0$ ist.

Sehen wir uns die Wellenfunktionen für höhere Zustände an, dann stellen wir fest, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für größere Auslenkungen größer ist, als für kleine. D.h. das Teilchen hält sich vorzüglich am Rande auf, wie es der klassischen Erwartung entspricht. Für die unteren Zustände ist das Gegenteil der Fall. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der klassischen Umkehrpunkte ist klein, und dafür die in der Mitte groß, wobei dies für den Grundzustand am ausgeprägtesten ist. NB: Das gleiche gilt auch für den Impuls. Das klassische System ist vornehmlich nahe den Umkehrpunkten und dort nahezu in Ruhe. Das Quantensystem hat im untersten Vibrationszustand eine Impulsverteilung, die ebenfalls durch eine Gauß-Funktion beschrieben wird, mit dem Erwartungswert $\langle p \rangle = 0$. Allerdings ist $\langle p^2 \rangle \neq 0$. Für höhere Vibrationszustände wird $\langle p^2 \rangle$ im größer.

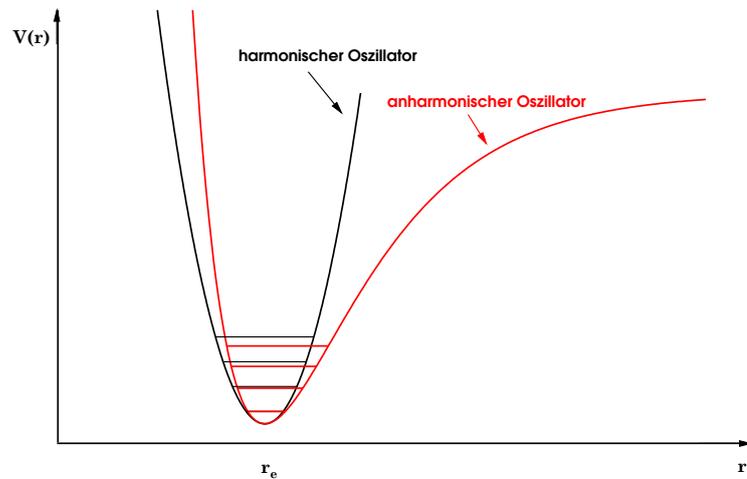


Abbildung 3.2: Potentialkurven eines harmonischen und eines anharmonischen Oszillators mit den zugehörigen Vibrationsenergieniveaus.

3.4 Der anharmonische Oszillator

Die Betrachtung des harmonischen Oszillators hatten wir unter anderem damit motiviert, dass er als Modell für die Vibration in einem Molekül herhalten kann. In der Wirklichkeit ist die Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls jedoch nicht parabelförmig. Das reale Potential muss, wie man sich leicht überlegen kann, unsymmetrisch bezüglich des Gleichgewichtsabstandes r_e sein. Vergrößert man den Abstand der Atome im harmonischen Oszillator, so wird die anziehende Kraft immer größer. Vergrößert man den Abstand in einem realen System, so wird die Kraft irgendwann vernachlässigbar klein, da die Atome nicht oder kaum noch miteinander wechselwirken. D.h. das Molekül ist dissoziiert, und dafür ist erfahrungsgemäß eine endliche Energie notwendig. Andererseits, verkleinert man den Abstand der Atome im Moleküle stark, so wird die Kraft, wenn sich der Abstand Null nähert, immens groß, da sich die beiden Atome nicht durchdringen können. D.h.

$$V(r - r_e) \rightarrow \begin{cases} \text{const für } r \rightarrow \infty \\ \infty \text{ für } r \rightarrow 0. \end{cases} \quad (3.15)$$

Eine realistischere Potentialkurve zeigt Abb. 3.2. Eine häufig verwendete mathematische Funktion

$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2, \quad (3.16)$$

wurde 1929 von P.M. Morse eingeführt, wobei D_e die Dissoziationsenergie und β eine für das Molekül spezifische Konstante ist.

In der Nähe des Potentialminimums ist die Abweichung der Morse-Kurve vom Parabelpotential klein, so dass der harmonische Oszillator in diesem Bereich eine gute Näherung ist. Um einem weit verbreiteten Irrtum vorzubeugen, sei hier nochmals betont, dass das Morse-Potential auch nur eine mathematisch bequeme Näherung an die wahre Potentialkurve ist. Für sehr große Abstände, d.h. nahe der Dissoziationsenergie, ist auch diese unrealistisch, da die van-der-Waals-Wechselwirkung nicht richtig wiedergegeben wird. Für sehr kleine r -Werte ist das Verhalten der Morsefunktion unphysikalisch. Für große Abstände ist oftmals ein (12,6)-Lennard-Jones Potential

$$V(r) = D_e \left[\left(\frac{r_e}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_e}{r} \right)^6 \right] \quad (3.17)$$

eine bessere Näherung. Für kleine Abstände ist eine Exponentialfunktion die beste Beschreibung. Wenn man einen umfangreichen Satz spektroskopischer Linienpositionen zu einem Potential zur Verfügung hat, kann man ein numerisches Verfahren, das als Rydberg-Klein-Rees (RKR) Methode bekannt ist, verwenden, um das Potential exakt zu bestimmen. Man erhält dann eine Liste von $(r, V(r))$ -Wertepaaren.

Das Morse-Potential hat den praktischen Vorteil, dass die zugehörige Schrödinger-Gleichung analytisch gelöst werden kann. Wir müssen wie für den harmonischen Oszillator nur den Term für das Potential in (3.4) einsetzen und erhalten

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + D_e \left[1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2 \right] \psi = E\psi. \quad (3.18)$$

Die Energieeigenwerte ergeben sich zu

$$E_v = \hbar\omega_e(v + 1/2) - \hbar\omega_e x_e(v + 1/2)^2, \quad (3.19)$$

wobei gilt

$$\omega_e = \beta \sqrt{\hbar^2/2m} \quad (3.20)$$

und

$$x_e = \hbar\omega_e/4D_e. \quad (3.21)$$

(3.19) können wir als eine Reihenentwicklung von E_v in Potenzen von $(v+1/2)$ auffassen, die nach dem quadratischen Term abgebrochen wurde, und zu der die Morse-Funktion gerade die passende Potential-Funktion ist. Wir können (3.19) umschreiben zu

$$E_v = \hbar\omega_e(v + 1/2) [1 - x_e(v + 1/2)]. \quad (3.22)$$

Durch Vergleich mit (3.12) sehen wir, dass die Schwingungsfrequenz ω gegenüber dem harmonischen Oszillator durch

$$\omega_e [1 - x_e(v + 1/2)] \quad (3.23)$$

ersetzt wird. x_e wird *Anharmonizitätskonstante* genannt und ist typisch von der Größenordnung 0.01 und immer positiv, d.h. zu größeren Quantenzahlen hin nimmt der Abstand der Eigenwerte ab. Der Grundzustand hat wie im harmonischen Oszillator eine Nullpunktsenergie, welche hier

$$E_{v=0} = \frac{\hbar\omega_e}{2}(1 - x_e/2). \quad (3.24)$$

beträgt.

Die Energieniveaus bilden eine endliche Serie. Die Serie bricht dann ab, wenn $E_{v=n+1} - E_{v=n}$ negativ würde. D.h. es gibt nur eine endliche Zahl gebundener Zustände (z.B. für HCl $v_{max} = 22$). Oberhalb von D_e gibt es ein Kontinuum nicht gebundener Zustände. Dieser Bereich heißt *Dissoziationskontinuum*. Es gilt zu bedenken, dass sich die Differenz zwischen der Energie im Potentialminimum und der asymptotischer Energie, die man aufwenden muss, um ein Molekül aus dem Grundzustand zu dissoziieren, gerade um die Nullpunktsenergie unterscheiden

$$D_0 = D_e - E_{v=0}. \quad (3.25)$$

D_0 würde man kalorimetrisch als thermodynamische Dissoziationsenergie bestimmen, während D_e die quantenmechanisch korrekte Bindungsenergie ist. Für ein Molekül wie H_2 ist der Unterschied durchaus signifikant, beträgt doch $D_0 = 4.476$ eV und $D_e = 4.75$ eV.

Waren für den harmonischen Oszillator die Wellenfunktionen symmetrisch um den Gleichgewichtsabstand, so ist dies für den anharmonischen Oszillator nicht mehr der Fall (Abb. 3.3). Für alle Vibrationszustände des harmonischen Oszillators gilt, dass der Erwartungswert für r

$$\langle r \rangle_v = r_e. \quad (3.26)$$

Für den Erwartungswert beim anharmonischen Oszillator findet man, dass dieser mit höheren Niveaus größer wird. D.h. die Atome sind im Mittel weiter voneinander entfernt. Dazu tragen zwei Effekte bei: Nicht nur erstreckt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Abstände größer als der Gleichgewichtsabstand über einen größeren Bereich, auch ist sie dort größer.

An diesem Punkt wollen wir einen kleinen Vorgriff machen, und uns fragen, wie das Absorptionsspektrum eines Oszillators aussieht. Dazu müssen wir noch wissen, dass in erster Näherung nur Übergänge mit $\Delta\nu = 1$ auftreten, wenn ein Molekül IR-Licht

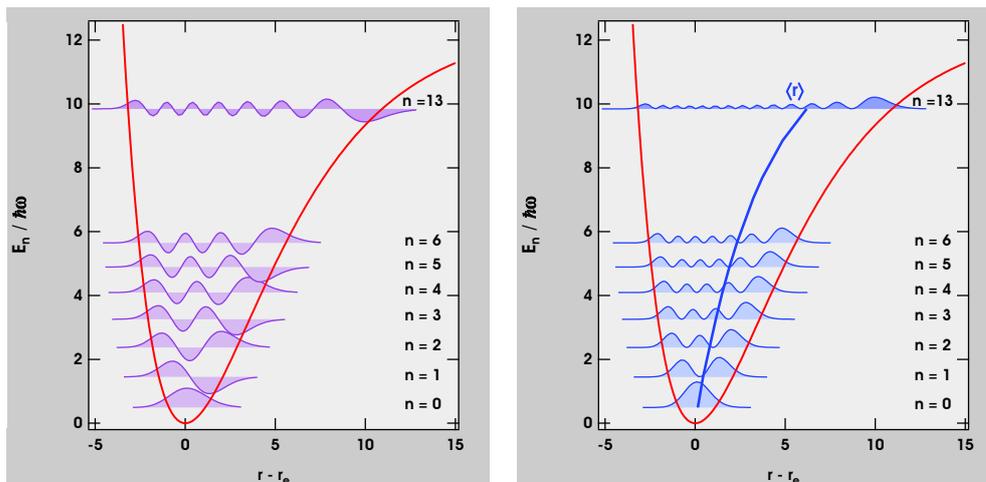


Abbildung 3.3: Wellenfunktionen und deren Quadrate für einen anharmonischen Oszillator. $\langle r \rangle$ ist der Erwartungswert des Gleichgewichtsabstandes, der für den jeweiligen Vibrationszustand auf diese Linie fällt.

absorbiert. Da im harmonischen Oszillator die Energiedifferenz zwischen verschiedenen Niveaus konstant ist, wird nur eine einzige Wellenlänge (Frequenz) absorbiert. Dagegen sind die Energiedifferenzen im anharmonischen Oszillator - und d.h. auch im realen Molekül - zwischen den Niveaus leicht verschieden. Daher wird eine Serie von Absorptionslinien beobachtet. Wie stark die Absorption z.B. in einer Gaszelle auf einer solchen Linie ist, hängt von der Absorptionswahrscheinlichkeit pro Molekül und der Konzentration der Moleküle im Ausgangszustand ab. Auf den ersten Faktor kommen wir später zurück, der letztere wird im thermodynamischen Gleichgewicht durch die Boltzmann-Statistik bestimmt. Danach ist die Besetzung proportional zum Faktor $\exp[-E_v/kT]$ von der Temperatur abhängig. Wir erhalten daher ein Spektrum wie in

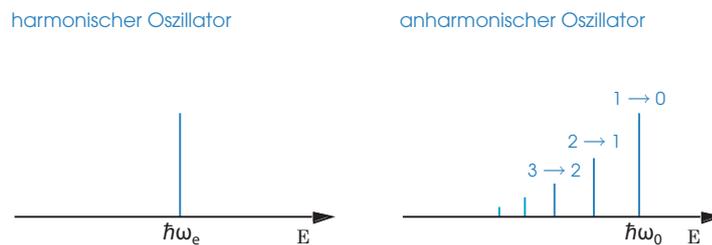


Abbildung 3.4: Vibrationsspektrum eines harmonischen und eines anharmonischen Oszillators.

Tabelle 3.2: ω_e , x_e , D_0 , B_e , D und α_e für verschiedene zweiatomige Moleküle.

Molekül	$\hbar\omega_e$ [cm ⁻¹]	x_e [10 ⁻³]	D_0 [eV]	B_e [cm ⁻¹]	D [cm ⁻¹]	α_e [cm ⁻¹]
H ₂	4 401.21	27.6	4.48	60.85	$4.7 \cdot 10^{-2}$	3.06
D ₂	3 115.50	19.8	4.55	30.44	$1.1 \cdot 10^{-2}$	1.08
H ¹⁹ F	4 138.32	21.7	5.87	20.96	$2.2 \cdot 10^{-3}$	0.798
H ³⁵ Cl	2 990.95	17.7	4.43	10.59	$5.3 \cdot 10^{-4}$	0.307
LiH	1 405.65	16.5	2.5	7.513	$8.6 \cdot 10^{-4}$	0.213
O ₂	1 580.19	7.6	5.08	1.446	$4.8 \cdot 10^{-6}$	$1.59 \cdot 10^{-2}$
N ₂	2 358.57	6.1	7.37	1.998	$5.8 \cdot 10^{-6}$	$1.73 \cdot 10^{-2}$
CO	2 169.81	6.1	11.1	1.931	$6.1 \cdot 10^{-6}$	$1.75 \cdot 10^{-2}$
F ₂	916.64	12.3	2.75	0.8902	$3.3 \cdot 10^{-6}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$
I ₂	214.50	2.9	1.54	0.0374	$4.2 \cdot 10^{-9}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$

Abb. 3.4 rechts gezeigt.

Es besteht eine allgemeine empirische Regel, dass die Kraftkonstante mit der Dissoziationsenergie für eine Bindung skaliert. Diese Regel gilt aber nur für Bindungen, die in ihrem Charakter gleichartig sind. Die Auftragung in Abb. 3.5 zeigt die Variation dieses Zusammenhangs. Es ist nicht überraschend, dass N₂ und CO die größten Bindungsenergien und Kraftkonstanten haben. Die Reihenfolge ist aber bezüglich der beiden Eigenschaften vertauscht. Noch bemerkenswerter ist vielleicht, dass HCl und KCl etwa gleiche Bindungsenergien aufweisen, sich in der Kraftkonstante aber um einen Faktor sechs unterscheiden, oder HCl und F₂ ähnliche Kraftkonstanten aufweisen, obwohl die Bindungsenergien um einen Faktor drei divergieren.

Da wir einfach mit der Auslenkung, einer Relativkoordinate, gerechnet haben, müssen wir uns noch darüber Gedanken machen, was wir als die Masse zu verwenden haben. Die Auslenkung verändert sich so, als bewege sich ein Teilchen mit der *reduzierten* Masse μ , für die gilt

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad (3.27)$$

wobei m_1 und m_2 die gegeneinander schwingenden Massen sind. Wir können dann (3.10) schreiben als

$$\omega = \sqrt{k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (3.28)$$

Damit wird klar, dass ω mit der Masse der beteiligten Atome abnimmt. Von den beiden Atomen ist das mit der leichteren Masse entscheidend. Daher haben HCl und D₂ bei ähnlicher Kraftkonstante fast das gleiche ω .

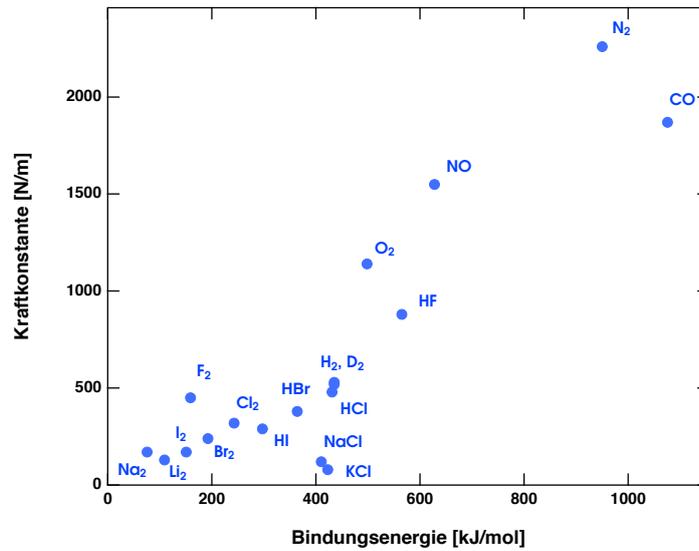


Abbildung 3.5: Bindungsenergie D_e und Kraftkonstante k für einige zweiatomige Moleküle.

Mit diesen Kenntnissen können wir auch verstehen, warum H_2 und D_2 stark unterschiedliche Werte für ω aufweisen. Die reduzierten Massen sind um den Faktor 2 verschieden. Wir werden unten sehen, dass die Kraftkonstanten sich nur äußerst geringfügig unterscheiden. Daher differieren die Werte für ω um den Faktor $\sqrt{2}$. Dies gilt aber nicht nur für diese Wasserstoffisotope sondern näherungsweise für alle Schwingungsfrequenzen von Bindungen mit H und D, da ja die leichtere Masse entscheidend ist.

In der Folge sind trotz identischer Werte von D_e für die Isotopologe, die Werte für D_0 verschieden, was den Isotopeneffekt in der Kinetik erklärt.

Excurs: Gibt es ein He₂ Molekül?

In vielen Lehrbüchern findet sich die Bemerkung, dass ein He₂-Molekül nicht existiere. In der wissenschaftlichen Literatur ist diese Frage für zwei Jahrzehnte kontrovers diskutiert worden. Zwischen He-Atomen wirken nur die schwachen van-der-Waals-Kräfte. Die Wechselwirkungsenergie von He-He war nur mit einem Fehler von ca. 5 % bekannt. Gerade in diesem Fehlerbereich lag die Grenze, an der sich entscheidet, ob das Wechselwirkungspotential einen gebundenen Zustand unterstützt.

In 1994 haben Schöllkopf und Toennies in Göttingen ein Experiment durchgeführt (Science 266, 1345 (1994)), um diese Frage zweifelsfrei zu entscheiden. Sie benutzten einen He-Atomstrahl (Fig. 1). Bei der Bildung dieses Strahls kühlt das Gas so stark ab, dass sich die Moleküle bilden könnten, die nur durch van-der-Waals Kräfte zusammengehalten werden. Die Teilchen in diesem Strahl werden an einem Gitter aus Siliciumnitrat mit Stegen und Schlitzen von 100 nm Breite gebeugt.

Beugungsmaxima treten unter Winkeln auf, die die Bedingung

$$\sin \theta = n \frac{\lambda}{d}$$

erfüllen, wobei n die Beugungsordnung und d die Periodizität des Gitters ist. He-Atome und He₂-Moleküle unterscheiden sich gerade um einen Faktor 2 in der de Broglie-Wellenlänge λ . Daher sollte man, falls es He₂ gibt, zusätzliche Beugungsmaxima, nämlich die ungradzahligen von He₂, finden können, die jeweils zwischen den Maxima von He zu liegen kommen.

Fig. 2 zeigt zwei Winkelscans für unterschiedliche Temperaturen der He-Atomstrahlquelle. Man beachte die logarithmische Skala. Für die höhere Temperatur sieht man diese zusätzlichen Maxima nicht. Für die niedrigere Temperatur sind sie jedoch zu erkennen. Dies entspricht der Erwartung, dass bei der niedrigeren Temperatur mehr He₂ gebildet wird.

Heute glaubt man, dass He₂ mit 0.11 μeV gebunden ist, und einen mittleren interatomaren Abstand, $\langle r \rangle = r_{e,r}$ von 50 Å aufweist. Es gibt genau einen gebundenen Vibrationszustand.

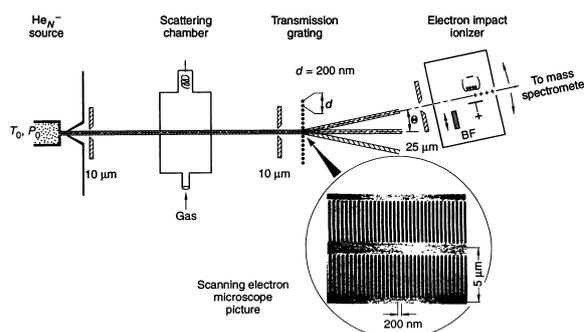


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus used for diffraction of the different components in a He cluster beam. Only the vacuum system containing the ionizer is indicated. BF designates the beam flag that intercepts the incident beam in the stagnation mode measurements. The inset (bottom right) shows a scanning electron microscope picture of the grating used (10, 11).

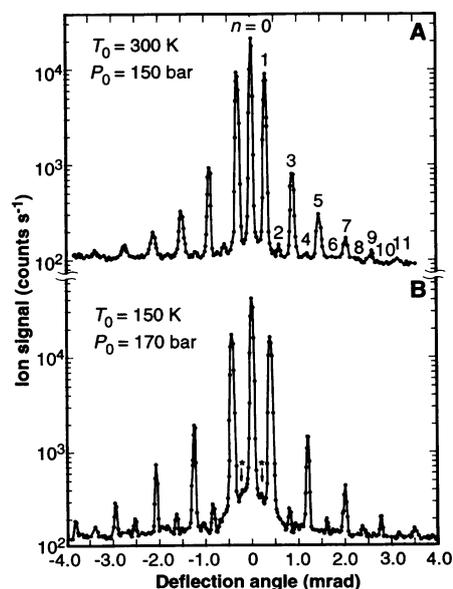


Fig. 2. Two angular distributions for He cluster beams, measured at $T_0 = 300$ K and $P_0 = 150$ bar (A) and at $T_0 = 150$ K and $P_0 = 170$ bar (B). Note that the logarithm of the He⁺ signal measured in the direct in-flight mode is plotted versus the deflection angle. The numbers indicate the diffraction orders of the He atom diffraction peaks. The asterisks in (B) denote additional peaks attributable to first-order diffraction of He dimers.

Excurs: Solving the Schrödinger Equation Numerically

(*****
 Integrates the reduced Schrödinger equation for the harmonic oscillator
 or a Morse potential, Eq. 3.6.

Glossary of symbols:

$$x1 = x'$$

$$E1 = E'$$

$$\text{psi}[x1] = \text{psi}[x']$$

$$\text{psi}'[x1] = \text{dpsi}[x']/\text{dx}'$$

$$\text{psi}''[x1] = \text{d}^2(\text{psi}[x'])/\text{dx}'^2$$

$$u[x1] = \text{normalization integral}$$

$$u'[x1] = \text{du}[x']/\text{dx}' = \text{psi}[x']^2.$$

Harmonic Oscillator:

$$\begin{aligned} V1[x1] &= V'[x'] \\ &= x^2 \end{aligned}$$

Morse:

$$De1 = De'$$

$$\begin{aligned} V1[x1] &= V'[x'] \\ &= De1 (1 - \text{Exp}[-x1/De1]^{.5})^2 \end{aligned}$$

Enter data beginning on the third line of code.

Adapted from: W. H. Cropper, *Mathematica Computer Programs for Physical Chemistry*, Springer, 1998

```
*****
(*Remove all entities created earlier.*)
ClearAll["Global'*" ]
(*Turn off annoying error messages.*)
Off[General::spell, General::spell1]
(*Enter an initial value slope0 for psi'[x1]. This parameter changes
the amplitude of the wave function.*)
slope0 = 2.706 10^-6;
xOffset = 2.0;
(*Enter a value for the reduced dissociation energy.*)
De1 = 25.;
(*Calculate a value of E1 according to E1 = 2 v + 1 for a vibrational
```

```
state represented by the vibrational quantum number v.*)
v = 0;
Potential = "Harmonic"
E1 := 2 v + 1 /; Potential == "Harmonic";
E1 := (2 v + 1) - (1/(4 Del) (2 v + 1)^2) /; Potential == "Morse";
Print["Eigenenergy = ", N[E1/2, 3]]
(*Enter x and y limits for plotting.*)
xMin = -(Sqrt[E1]+ xOffset);
xMax = Sqrt[E1]+ xOffset;
yMin = -1.;
yMax = E1/2 + 1;
(*Define a function that calculates the Harmonic or alternatively
Morse potential energy function according to Eq. 3.5 and 3.16,
respectively.*)
V1[x1_] := x1^2 /; Potential == "Harmonic"
V1[x1_] := Del (1 - Exp[-x1/Del]^2) /; Potential == "Morse"
xMin = -xOffset + x /. FindRoot[V1[x]-E1 == 0, x, xMin];
xMax = xOffset + x /. FindRoot[V1[x]-E1 == 0, x, xMax];
(*Solve the Schrödinger equation (3.6) and the subsidiary equation
(4.11) in u[x1] that calculates the normalization integral.*)
solution =
NDSolve[
(*Enter Eq. 4.9, the Schrödinger equation in reduced form.*)
psi''[x1] == (V1[x1] - E1) psi[x1],
(*Enter Eq. 4.11, an equation in u[x1] which evaluates the
normalization integral at x1.*)
u'[x1] == psi[x1]^2,
(*Enter initial conditions for psi[x1], psi'[x1] and u[x1].*)
psi[xMin] == 0, psi'[xMin] == slope0, u[xMin] == 0,
(*List dependent variables and a range of values for the independent
variable.*)
psi, u, x1, xMin, xMax,
AccuracyGoal->12, PrecisionGoal -> 12];
```

```

(*Calculate and print the value of the normalization integral at
the final value of x1 (= xMax). When the wave function is normalized
this value should be one.*)

norm = u[xMax] /. solution;
Print["Normalization integral = ", N[norm[[1]], 3]]

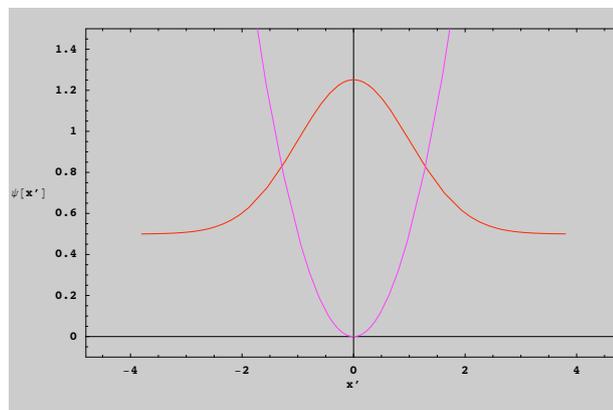
(*Define a function that plots psi[x1] in a selected color.*)
psiPlot[color_] := Plot[E1/2 + Sqrt[1. / norm[[1]] ] * psi[x1]
/. solution,
x1, xMin, xMax,
PlotStyle -> color,
DisplayFunction -> Identity ]

(*Plot Vpot[x1] against x1.*)
vPlot = Plot[V1[x1]/2, x1,xMin,xMax,
PlotStyle -> RGBColor[1, 0, 1],
DisplayFunction -> Identity];

basel = Plot[E1/2, x1,xMin,xMax,
PlotStyle -> RGBColor[0, 1, 0],
DisplayFunction -> Identity];

(*Plot psi[x1] against x1.*)
Show[psiPlot[RGBColor[1, 0, 0]],vPlot, basel,
Frame -> True,
PlotRange -> xMin-1, xMax+1, -.1, yMax,
DefaultFont -> "Courier-Bold", 12,
Axes -> True,
ImageSize -> 600, 400,
RotateLabel -> False,
FrameLabel -> "x", "y[x']",
Background -> GrayLevel[0],
DisplayFunction -> $DisplayFunction];

```



4 Zustände und physikalische Größen

4.1 Postulate der Quantenmechanik

Nachdem wir im vorigen Abschnitt exemplarisch am harmonischen Oszillator gesehen haben, wie die Quantenmechanik funktioniert, wollen wir dies jetzt allgemeiner formulieren. Wir fassen unsere Erfahrung als Postulate zusammen:

(i) Jeder Zustand eines quantenmechanischen Systems von N Teilchen wird vollständig beschrieben durch eine (komplexwertige) Wellenfunktion

$$\psi = \psi(q_1, \dots, q_{3N}, t).$$

Dabei ist die Größe $\psi^* \psi \, d\tau$ proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass zur Zeit t die Teilchen im Volumenelement \mathbf{q} und $\mathbf{q} + d\tau$ des Phasenraums gefunden werden können.

Anmerkung: $\psi^* \psi$ ist immer reell und positiv!

(ii) Zu jeder in einem System messbaren physikalischen Größe gibt es einen korrespondierenden Hermite'schen Operator. Für einen Hermite'schen Operator A gilt

$$\int \psi^* A \psi \, d\tau = \int \psi A \psi^* \, d\tau$$

d.h. der Operator ist "symmetrisch." In diesem Fall ist das Integral immer eine reelle Zahl.

Zu den Orts- und Impulskoordinaten eines Teilchens korrespondieren die Operatoren $\mathcal{Q} = q$ bzw. $\mathcal{P} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}$. Physikalischen Größen, die in der klassischen Mechanik als Funktion der Orts- und Impulsvariablen angegeben werden können, werden in der Quantenmechanik Operatoren zugeordnet, die genau entsprechend aus den Orts- und Impulsoperatoren gebildet werden.

(iii) Die Quantenmechanik macht quantitative Vorhersagen über das physikalische Verhalten von Gesamtheiten von Systemen. Über das Ergebnis einer Messung an einem einzelnen System sind (im allgemeinen) nur Wahrscheinlichkeitsaussagen möglich. Wird an einem System eine Messung der Observablen A durchgeführt, so sind die Eigenwerte a_i von A die einzigen möglichen Messwerte.

(iv) Ist a_i ein Eigenwert von A zur Eigenfunktion φ_i , dann ist die Wahrscheinlichkeit, den Messwert a_i zu finden, gegeben durch

$$P_i = \frac{|\int \varphi_i^* \psi \, d\tau|^2}{\int \varphi_i^* \varphi_i \, d\tau \int \psi^* \psi \, d\tau},$$

wobei ψ die Wellenfunktion ist, die das System beschreibt.

(v) Die Eigenfunktionen zu einem Operator A sind "vollständig." D.h. jede beliebige Wellenfunktion ψ des Systems lässt sich eindeutig in eine Superposition der Eigenfunktionen φ_i zerlegen

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i.$$

(vi) Die zeitliche Entwicklung einer quantenmechanischen Gesamtheit wird durch die (zeitabhängige) Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \mathcal{H} \psi$$

beschrieben. Dabei ist \mathcal{H} der Hamilton-Operator des Systems.

Durch diese Postulate ist die Quantenmechanik vollständig beschrieben. Hinzu kommt später, wie wir sehen werden, nur noch der Spin. Alles weitere ist nur noch eine Anwendung dieser Postulate und eine mathematisch-numerische Auswertung der sich ergebenden Gleichungen.

Man kann diese Postulate in verschiedener Weise - und mit Sicherheit auch mathematisch exakter - formulieren, als dies hier geschehen ist. Dies soll an dieser Stelle aber nicht der vorrangige Zweck sein. Verschiedentlich werden Folgerungen, die sich aus den Postulaten, wie hier formuliert, ergeben, zu Postulaten gemacht, so dass dann u.U. was hier ein Postulat ist zu einer Folgerung wird.

4.2 Erwartungs- und Eigenwerte

Das vielleicht am schwersten zu akzeptierende Postulat ist, dass bei einer Messung die Eigenwerte des zugehörigen Operators die einzigen beobachtbaren Messwerte sind. Jede beliebige Wellenfunktion lässt sich als Überlagerung von Eigenfunktionen auffassen. Nur die Eigenfunktionen sind *reine* Funktionen, da sie sich nicht durch andere Eigenfunktionen darstellen lassen. D.h. es gilt für einen Satz von Eigenfunktionen φ_i

$$\int \varphi_j^* \varphi_i \, d\tau = \begin{cases} 0 & \text{für } i \neq j \\ 1 & \text{für } i = j \end{cases} . \quad (4.1)$$

Man sagt, die verschiedenen Eigenfunktionen seien orthogonal zueinander. Formal hat die Mathematik der Eigenfunktion eine große Ähnlichkeit mit der Vektoralgebra für den kartesischen Raum, die für uns anschaulicher ist. Die Eigenfunktionen übernehmen die Rolle der Basisvektoren und der Ausdruck $\int \psi^* \varphi_i d\tau$ die des Punktprodukts. Und die Projektion einer beliebigen Wellenfunktion auf die neuen Basisvektoren

$$c_i = \int \psi^* \varphi_i d\tau \quad (4.2)$$

besagt, wie stark letzterer darin enthalten ist.

Nur wenn die Gesamtheit eines Systems durch eine Wellenfunktion ψ beschrieben wird, die eine Eigenfunktion des Operators \mathcal{A} zur Observablen A ist, kann man den Messwert einer *einzelnen* Messung mit Sicherheit vorhersagen. Er ist der zugehörige Eigenwert.

Wird eine Gesamtheit identischer Systeme durch eine Wellenfunktion ψ beschrieben, die nicht Eigenfunktion des Operators \mathcal{A} ist, dann führen verschiedene Messungen von A zu einer Verteilung von Messwerten, deren Erwartungswert (Mittelwert) $\langle A \rangle$ gegeben ist durch

$$\langle A \rangle = \frac{\int \psi^* \mathcal{A} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}. \quad (4.3)$$

Dies sieht man leicht ein, wenn man die Entwicklung der Wellenfunktion in eine Summe von Eigenfunktionen einsetzt. Zur Vereinfachung schreiben wir den Nenner, der nur der Normierung dient, nicht mit.

$$\begin{aligned} \int \psi^* A \psi d\tau &= \int \psi^* A \sum_i c_i \varphi_i d\tau \\ &= \sum_i c_i \int \psi^* A \varphi_i d\tau \\ &= \sum_i c_i \int \psi^* a_i \varphi_i d\tau \\ &= \sum_i a_i c_i \int \psi^* \varphi_i d\tau \\ &= \sum_i a_i \left| \int \psi^* \varphi_i d\tau \right|^2 \\ &= \sum_i a_i P_i. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Die letzte Zeile ist uns geläufig für die Mittelwertbildung bei einer Verteilung von Messwerten.

5 Multidimensionale Probleme

5.1 Mehrdimensionaler Oszillator

Bislang haben wir uns auf solche Probleme beschränkt, in denen nur eine Ortskoordinate auftritt. Lediglich die Postulate haben wir so allgemein formuliert, dass wir auch für mehrdimensionale Probleme gewappnet sind. Wir wollen dies im folgenden am Beispiel des harmonischen Oszillators in mehreren Dimensionen konkretisieren. Betrachten wir z.B. ein Atom im Inneren eines Festkörpers, so ist dieses Teil eines Kristallgitters. Dieses Atom wird durch die Wechselwirkung mit seinen Nachbarn an seinem Ort gehalten. In manchen Kristallgittern (z.B. Steinsalz) hat jedes Atom gerade einen Nachbarn in jeder Raumrichtung. Wir können uns also ein Atom in diesen Festkörpern als ein Teilchen vorstellen, das scheinbar durch 6 Federn im Raum festgehalten wird (Abb. 5.1).

Die Kraft, die auf dieses Atom wirkt, ist durch die Summe der Kräfte der einzelnen Federn gegeben. Gleiches gilt dann auch für das Potential, so dass wir schreiben können

$$V(x, y, z) = k_x(x - x_o)^2 + k_y(y - y_o)^2 + k_z(z - z_o)^2 + V_{xyz}(x, y, z). \quad (5.1)$$

Dabei verstehen wir die ersten drei Terme sofort. Einem sorgsamem Beobachter wird aber auffallen, dass auch die Federn in y - und z -Richtung etwas länger werden müssen,

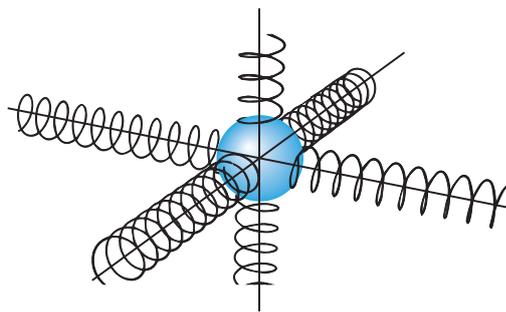


Abbildung 5.1: Ein Atom, das in allen drei Raumrichtungen durch Federn gebunden ist, wie z.B. im Kristallgitter.

wenn das Teilchen in x -Richtung ausgelenkt wird. Der letzte Term in (5.1) soll diese Effekte beschreiben. In der weiteren Betrachtung wollen wir uns auf kleine Auslenkungen beschränken, und für diese gilt, dass V_{xyz} vernachlässigbar klein ist.

Als nächstes wenden wir uns der zeitunabhängigen Schrödinger-Glg. zu:

$$(\mathcal{T} + \mathcal{V}) \psi = E \psi. \quad (5.2)$$

Dabei ist \mathcal{T} gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &= \frac{1}{2m} \mathcal{P}^2 = \frac{1}{2m} (\mathcal{P}_x^2 + \mathcal{P}_y^2 + \mathcal{P}_z^2) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right). \end{aligned} \quad (5.3)$$

Wir müssen daher für den Hamilton-Operator schreiben

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + k_x(x - x_o)^2 + k_y(y - y_o)^2 + k_z(z - z_o)^2, \quad (5.4)$$

oder vereinfachend

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^3 \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + k_{q_i} (q_i - q_{i0})^2 \right], \quad (5.5)$$

wobei q_i mit $i = 1, 2, 3$ für x, y und z steht. Wir erkennen sofort, dass dies einfach eine Summe über drei Hamilton-Operatoren für den eindimensionalen Oszillator ist. Für die Wellenfunktion dieses Systems müssen wir ebenfalls von einer dreidimensionalen Funktion ausgehen

$$\psi = \psi(x, y, z). \quad (5.6)$$

Für diese Funktionen machen wir einen Produktansatz

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x) \psi_y(y) \psi_z(z). \quad (5.7)$$

Wir werden sehen, dass dies immer dann gerechtfertigt ist, wenn keine gemischten Terme im Hamilton-Operator auftreten. Durch Einsetzen erhalten wir

$$\begin{aligned} &\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + k_x(x - x_o)^2 + k_y(y - y_o)^2 + k_z(z - z_o)^2 \right] \psi_x \psi_y \psi_z \\ &= E \psi_x \psi_y \psi_z. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Anwendung elementarer Operationen führt zu

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_y \psi_z \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_x + k_x(x - x_o)^2 \psi_x \psi_y \psi_z \\ &-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_x \psi_z \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi_y + k_y(y - y_o)^2 \psi_x \psi_y \psi_z \\ &-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_x \psi_y \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi_z + k_z(z - z_o)^2 \psi_x \psi_y \psi_z = E \psi_x \psi_y \psi_z. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Wenn wir beide Seiten durch $\psi_x \psi_y \psi_z$ dividieren, erhalten wir

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_x + k_x(x - x_0)^2 \\
 & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi_y + k_y(y - y_0)^2 \\
 & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi_z + k_z(z - z_0)^2 = E.
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

Wir können dies auffassen, als

$$E_x + E_y + E_z = E, \tag{5.11}$$

wobei jeder der Terme E_x , E_y und E_z durch eine Gleichung mit nur einer Veränderlichen der Form

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_x + k_x(x - x_0)^2 = E_x \tag{5.12}$$

gegeben ist. D. h. durch den Produktansatz erhält man voneinander unabhängige eindimensionale Probleme. Man spricht daher auch von einem Separationsansatz oder man sagt, dass die Variablen *separiert* werden.

Die Glg. 5.12 ist nichts Anderes als die Schrödinger-Glg. für den eindimensionalen harmonischen Oszillator, die wir schon in 3.2. gelöst haben, wie wir erkennen, wenn wir beide Seiten mit ψ_x multiplizieren. D.h. unser Atom im Kristallgitter verhält sich so, als würde es in alle drei Raumrichtungen unabhängig harmonische Schwingungen ausführen. Für die drei Raumrichtungen gelten dann jeweils die Energieeigenwerte

$$\begin{aligned}
 E_{x,n} &= \hbar\omega_x(n_x + 1/2) \\
 E_{y,n} &= \hbar\omega_y(n_y + 1/2) \\
 E_{z,n} &= \hbar\omega_z(n_z + 1/2)
 \end{aligned} \quad \text{mit } \omega_i = \sqrt{\frac{k_i}{m}} \tag{5.13}$$

und den Quantenzahlen n_x , n_y und n_z . Die zugehörigen Wellenfunktionen sind Produkte aus jeweils drei Wellenfunktionen des eindimensionalen harmonischen Oszillators

$$\begin{aligned}
 \psi &= e^{-\beta_x(x-x_0)^2} H_{n_x} \left(\sqrt{\beta_x}(x - x_0) \right) \\
 &\times e^{-\beta_y(y-y_0)^2} H_{n_y} \left(\sqrt{\beta_y}(y - y_0) \right) \\
 &\times e^{-\beta_z(z-z_0)^2} H_{n_z} \left(\sqrt{\beta_z}(z - z_0) \right)
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

In Abb. 5.2 sind exemplarisch Wellenfunktionen des zweidimensionalen harmonischen Oszillators dargestellt, da eine graphische Darstellung dreidimensionaler Funktionen auf einem Blatt Papier nicht möglich ist. Wir erkennen, dass diese Funktionen Linien in

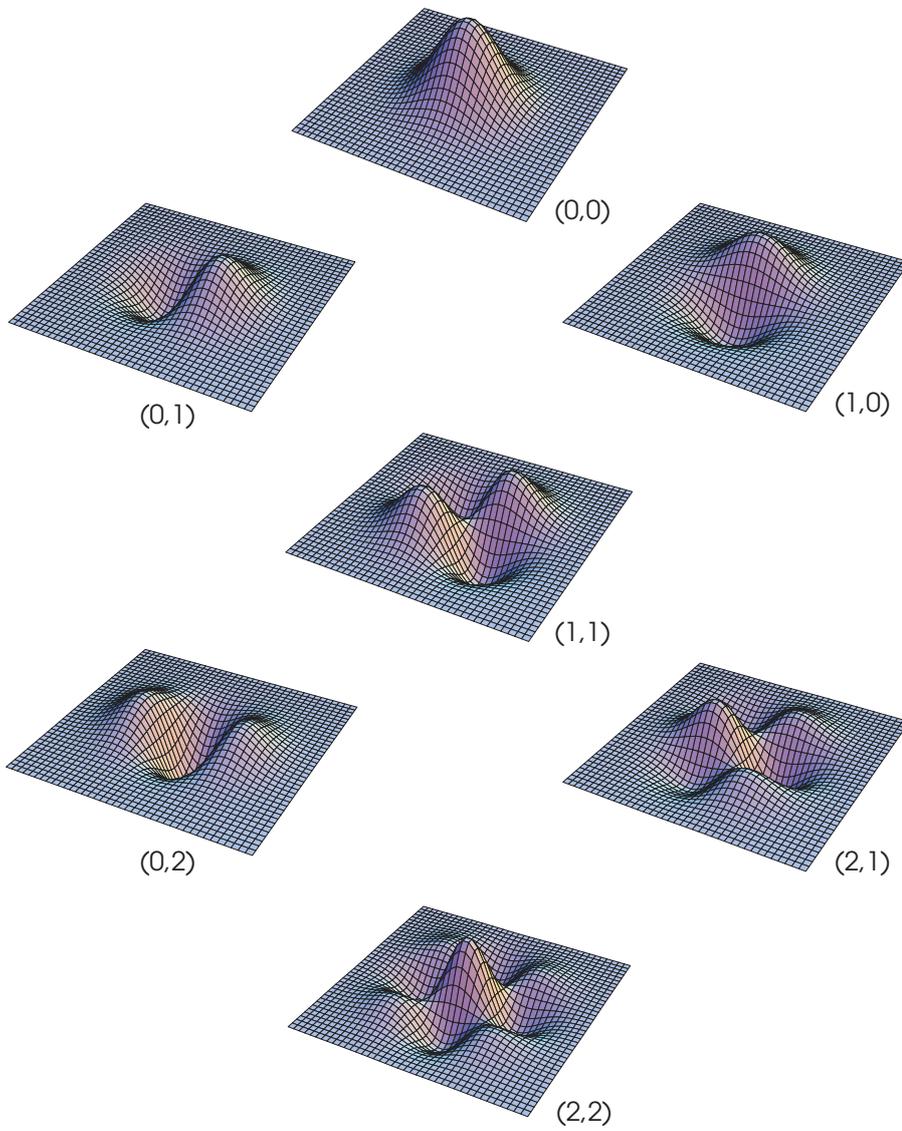


Abbildung 5.2: Wellenfunktionen eines 2-dimensionalen harmonischen Oszillators.

der x - y -Ebene aufweisen, an denen der Wert der Wellenfunktion Null ist. Diese Linien nennt man *Knotenlinien* oder bei höheren Dimensionen *Knotenflächen*.

Die Gesamtenergie des Systems ist gegeben durch

$$E = E_x + E_y + E_z. \quad (5.15)$$

Wenn nun die Kraftkonstanten in allen Raumrichtungen gleich sind — man spricht dann von einem *isotropen* dreidimensionalen harmonischen Oszillator —, dann erhalten wir identische Serien von Energieeigenwerte für E_x , E_y und E_z . Die Gesamtenergie ergibt sich dann zu

$$E = (n + 3/2)\hbar\omega \quad (5.16)$$

mit $n = n_x + n_y + n_z$.

Ein System mit der Gesamtenergie $9/2\hbar\omega$ kann diese bei verschiedenen Verteilungen der Energie auf die einzelnen Freiheitsgrade haben. Ein System mit $n_x = 3$, $n_y = 0$ und $n_z = 0$ hat diese Gesamtenergie, wie auch ein System mit $n_x = 1$, $n_y = 1$ und $n_z = 1$. Man nennt daher diese beiden Zustände *entartet*, da sie durch die Gesamtenergie nicht unterscheidbar sind. Die Zahl entarteter Zustände, d.h. solcher Zustände, die durch verschiedene Quantenzahlkombinationen charakterisiert sind, aber die gleiche Gesamtenergie haben, nennt man *Entartungsgrad*. Beim 3-dimensionalen isotropen harmonischen Oszillator beträgt der Entartungsgrad

$$1/2(n + 1)(n + 2). \quad (5.17)$$

5.2 Der starre Rotator oder der Drehimpuls

Im vorigen Kapitel hatten wir über die Vibration eines Moleküls gesprochen. Die andere wichtige Form der Bewegung eines Moleküls ist die Rotation. Die Rotationsbewegung eines Moleküls kann mit Mikrowellen spektroskopiert werden, und liefert wichtige Informationen über den Aufbau eines Moleküls. Wir wollen zuerst nur zweiatomige Moleküle betrachten. Wir wissen, dass wenn zwei Körper umeinander rotieren im mitbewegten Koordinatensystem eine Zentrifugalkraft auftritt. Diese wird dazu führen, dass die Bindung zwischen den Atomen gestreckt wird, je stärker das Molekül rotiert. Wir wollen diesen Effekt zuerst vernachlässigen und annehmen, dass sich das Moleküle wie eine Hantel verhält, in der die Atome starr miteinander verbunden sind. Daher spricht man von einem *starren Rotator*. In der klassischen Mechanik ist die Rotationsenergie eines Rotators durch die Gleichung

$$E_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (5.18)$$

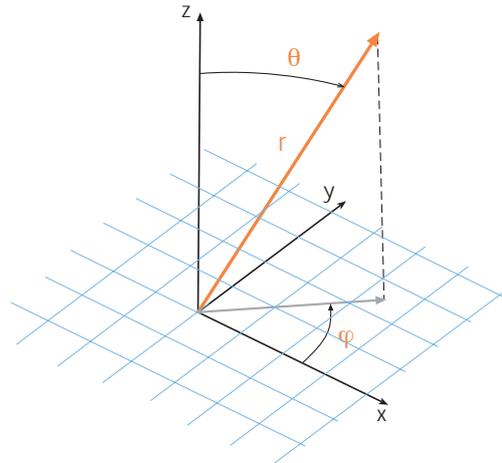


Abbildung 5.3: Beschreibung eines Punktes im Raum in Polarkoordinaten.

gegeben, wobei I das Trägheitsmoment um die Rotationsachse und ω die Winkelgeschwindigkeit ist. Das Trägheitsmoment beträgt

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2, \quad (5.19)$$

wenn r_1 und r_2 die Abstände der Massen m_1 und m_2 vom Massenschwerpunkt sind, μ die reduzierte Masse mit

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (5.20)$$

und $r = r_1 + r_2$. Der Drehimpuls beträgt

$$L = I\omega. \quad (5.21)$$

Wir können auch für dieses System den Hamilton-Operator aufstellen. Erstaunlicherweise kommt in diesem Problem gar keine potentielle Energie vor. Wir schreiben also

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E\psi. \quad (5.22)$$

Diese Formulierung ist wenig praktikabel. Wir sind eigentlich weniger an x , y und z interessiert, und wissen nur, dass r eine Konstante ist. Da es kein äußeres Potential gibt, können wir das Koordinatensystem beliebig im Raum orientieren. Wir wollen wissen, in welche Raumrichtungen für die einzelnen Zustände, die wir erwarten, die Kernverbindungslinie zeigt. Es stellt sich heraus, dass ein Polarkoordinatensystem für uns viel

praktischer wäre (Abb. 5.3). Wir schreiben daher den Hamilton-Operator unter Benutzung der mathematischen Identität

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (5.23)$$

wovon der erste Term hier entfällt, da für unser Problem $r = \text{const}$ gilt, um zu

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi = 2\mu r^2 E \psi. \quad (5.24)$$

Wir haben damit eine zweidimensionale Gleichung. Betrachten wir die rechte Seite für einen Moment genauer und beachten, dass die einzige Energie im System die Rotationsenergie $E_{\text{rot}} = 1/2 I \omega^2$ ist, so stellen wir fest, dass

$$\begin{aligned} 2\mu r^2 E &= 2I \frac{1}{2} I \omega^2 \\ &= L^2. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Auf der linken Seite der Gleichung (5.24) steht ein Operator. Wir haben also eine Eigenwertgleichung, bei der die Eigenwerte die Einheit des Quadrats des Drehimpulses haben. Der Operator

$$\mathcal{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (5.26)$$

ist also offensichtlich derjenige, der zur Observablen des Drehimpulsquadrates gehört. Wir haben die Gleichung (5.24) durch einfache mathematische Umformungen aus der Schrödinger-Gleichung erhalten, ohne dabei an den Wellenfunktionen etwas zu ändern. Daher wird diese Gleichung von den gleichen ψ gelöst wie die Schrödinger-Gleichung. Es gilt also zusätzlich zur Schrödinger-Gleichung, $\mathcal{H}\psi = E\psi$, die Eigenwertgleichung

$$\mathcal{L}^2 \psi = L^2 \psi. \quad (5.27)$$

Wir müssen dies so interpretieren, dass hier das Quadrat des Drehimpulses zu einer weiteren Quantengröße wird, durch die die Eigenfunktionen, ψ , genauso charakterisiert sind, wie durch den Energieeigenwert.

Um die Eigenlösungen zu finden, machen wir wieder einen Produktansatz

$$\psi(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta)\Phi(\varphi), \quad (5.28)$$

so dass wir ϑ und φ separieren. Eine mathematische Auswertung dieser Gleichungen ergibt, dass

$$\Theta(\vartheta) \propto P_l^m(\cos \vartheta) \text{ mit } l = 0, 1, 2, \dots \quad (5.29)$$

Tabelle 5.1: Die ersten Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\cos \vartheta, \phi)$.

	$m = 0$	$m = \pm 1$	$m = \pm 2$
$l = 0$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$		
$l = 1$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$	
$l = 2$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$

und

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \text{ mit } m = -l, l+1, \dots, l-1, l. \quad (5.30)$$

Die Funktionen $P_l^m(u)$ mit $-1 \leq u \leq 1$, sind in der mathematischen Welt als *Legendre-Funktionen* bekannt. Die Produkte

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = (-)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta) \cdot e^{im\varphi} \quad (5.31)$$

werden als *Kugelflächenfunktionen* bezeichnet (Table 5.1 und Abb. 5.4). Diese sind die Eigenfunktionen des Drehimpulsoperator \mathcal{L}^2

$$\mathcal{L}^2 Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\vartheta, \varphi). \quad (5.32)$$

Bevor wir diese Funktionen diskutieren, ist es wichtig festzuhalten, dass wir für den Drehimpulsoperator \mathcal{L}^2 die Eigenwerte

$$\hbar^2 l(l+1) \quad (5.33)$$

erhalten. Damit ergibt sich für die Energieniveaus des Rotators

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1). \quad (5.34)$$

D.h. wir erhalten eine unendliche Serie von Niveaus, deren Abstand linear anwächst (Abb. 5.5). Der unterste Zustand hat die Energie Null, d.h. es gibt keine Nullpunktsenergie der Rotation. Wie im klassischen System ist die Energie proportional zum Quadrat des Drehimpulses. Aber nur für große l wird $L \cong \hbar l$. D.h. für makroskopische Systeme können wir den quantenmechanischen Unterschied vernachlässigen.

Damit können wir die Energie eines rotierenden Moleküls berechnen. So ergibt sich für das H^{35}Cl -Molekül mit einem Gleichgewichtsabstand von $r_e = 1.27 \text{ \AA}$ eine Rotationsenergie vom 2.6 meV ($l = 1$). Dazu gehört eine Wellenlänge für den Übergang zwischen

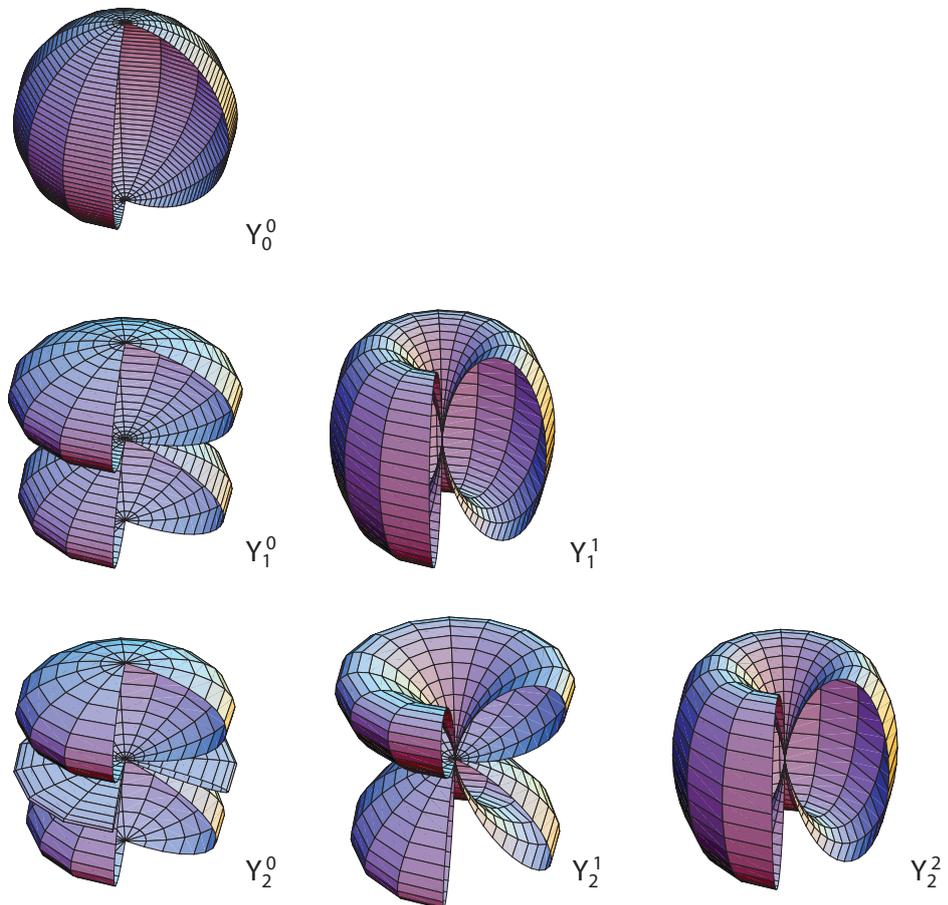


Abbildung 5.4: Absolute Quadrate verschiedener Kugelflächenfunktionen Y_l^m . Die Farben sind ohne physikalische Bedeutung. Die z -Achse ist vertikal nach oben gerichtet. Die Kugelflächenfunktionen für negative m unterscheiden sich von denen mit positiven m nur durch die Phase, welche bei der Bildung des Absolutquadrates bedeutungslos wird. Im Kontext der Molekülrotation beschreiben diese Funktionen die Ausrichtung der Kernverbindungsline im Raum.

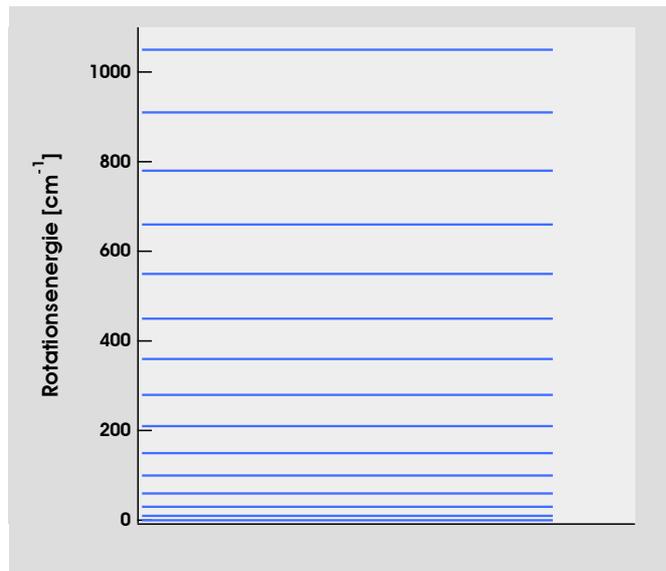


Abbildung 5.5: Rotationsniveaus eines zweiatomigen Moleküls.

den beiden ersten Rotationsniveaus von $\lambda = 0.47$ mm. Der Übergang fällt also in den Bereich der Mikro- oder sub-mm-Wellen. Dabei weist HCl noch eine der größeren Rotationsenergien auf. Die Erdatmosphäre ist in diesem Bereich undurchsichtig. Die Astronomen nutzen daher Satelliten, um die Emission solcher Strahlung durch Moleküle im All zu beobachten.

Zur Quantenzahl für den Drehimpuls l kommt eine weitere Quantenzahl m , die die ganzzahligen Werte von $-l$ bis l annehmen kann. Diese Quantenzahl hat keinen Einfluss auf die Energie. Daher sind die Eigenzustände zu einer Energie $2l + 1$ -fach entartet. $m\hbar$ ist Eigenwert zu dem Eigenwertproblem

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi = m\hbar \Phi. \quad (5.35)$$

Tabelle 5.2: Drehimpuls und Rotationsenergie quantenmechanisch vs. klassisch

quantenmechanisch	klassisch
$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$	$L = I\omega$
$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$	$E_{rot} = \frac{L^2}{2I}$

Eine genauere Betrachtung führt zu dem Ergebnis, dass der Operator

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \mathcal{L}_z \quad (5.36)$$

mit der Observablen der Projektion des Drehimpulses auf die z -Achse identifiziert werden kann. Wir können dies schnell einsehen, wenn wir uns erinnern, dass der Operator $\hbar/i \partial/\partial q$ mit dem zugehörigen klassischen Impuls \dot{q} korrespondiert, also hier $\hbar/i \partial/\partial \varphi$ mit $\dot{\varphi}$, d.h. der Winkelgeschwindigkeit um die z -Achse. Also ist auch diese Größe gequantelt. Da wir in unserem isotropen Problem die Richtung der z -Achse beliebig wählen können, ist dies keine Einschränkung. Bringen wir unser System aber in ein äußeres (elektrisches oder magnetisches) Feld, so kommt eine kleine Wechselwirkungsenergie hinzu, die von L_z abhängt. Die l -Niveaus spalten auf, wobei die neue energetische Lage von m abhängt. Man nennt daher m auch *magnetische Quantenzahl*.

Damit wird noch einmal deutlich, wie wir die berechnete Wellenfunktion interpretieren müssen. $|\psi|^2$ gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit wir die Molekülachse in einer bestimmten Raumrichtung finden werden. Für den $l = 0$ -Zustand ist die Wahrscheinlichkeit für alle Richtungen gleich (s. Abb. 5.4)). Für den $l = 1, m = 0$ -Zustand finden wir, dass eine Ausrichtung entlang der z -Richtung bevorzugt wird, und dass es keine Moleküle gibt, deren Kernverbindungsline senkrecht zur z -Achse steht. Für den $l = 1, m = 1$ -Zustand ist es so, dass die Molekülachse nie in z -Richtung zeigt, sondern mit der größten Wahrscheinlichkeit senkrecht dazu. Der Drehimpuls steht immer senkrecht auf der Molekülachse. Der Erwartungswert seiner Projektion auf die z -Achse ist daher Null für $m = 0$, und \hbar bzw. $-\hbar$ für $m = 1$ bzw. $m = -1$. Das Vorzeichen findet sich in der Phase von ψ bzw. klassisch im Umlaufsinn wieder. Die Länge des Drehimpulsvektors beträgt $\sqrt{2}\hbar$. Daher kann der Erwartungswert für θ nicht Null sein, sondern er beträgt $\pi/4$.

5.3 Der nicht-starre Rotator

In der Spektroskopie nennt man die Konstante

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (5.37)$$

Rotationskonstante. Diese Konstante ist die wichtigste für das betreffende Molekül charakteristische Messgröße, die man aus Rotationsspektren entnehmen kann. Sie erlaubt das Trägheitsmoment und damit die Bindungslänge experimentell zu bestimmen. Eine Auflistung exemplarischer Werte findet sich ebenfalls in Tab. 3.2.

Die Spektroskopiker nennen den Drehimpuls zumeist (aus guten Gründen) J . Mit der Rotation des Moleküls ist eine Zentrifugalkraft verbunden. Die Rotation führt daher

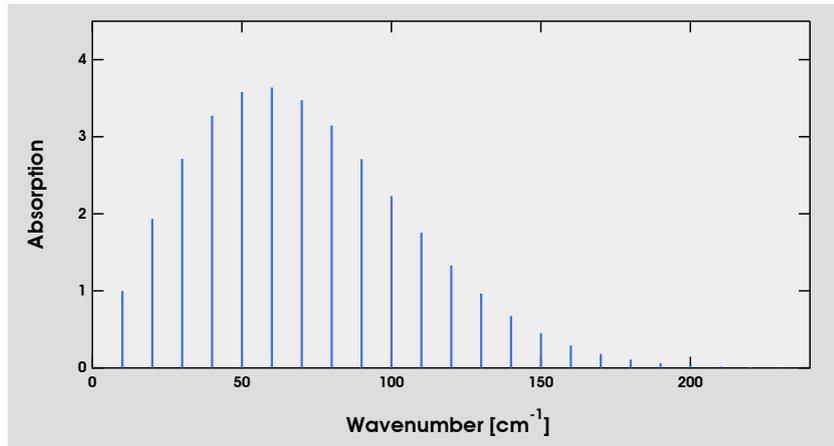


Abbildung 5.6: Rotationsspektrum eines starren Rotators mit $B = 5 \text{ cm}^{-1}$ und $T = 300 \text{ K}$.

zu einer Vergrößerung des intramolekularen Abstandes. Für den neuen Abstand r gilt klassisch

$$\mu r \omega^2 = k(r - r_e), \quad (5.38)$$

d.h. Zentrifugalkraft und Federkraft halten sich die Waage. Dadurch wird B effektiv kleiner und die Energiewerte E_J werden abgesenkt. Dies wird durch einen Korrekturterm in der Energieformel berücksichtigt, der quadratisch in L^2 ist. Damit ergibt sich

$$E_{rot} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2, \quad (5.39)$$

wobei man für den harmonischen Oszillator zeigen kann, dass

$$D = \frac{4B^3}{\omega_{vib}^2}. \quad (5.40)$$

womit D im allgemeinen drei bis vier Größenordnungen kleiner als B ist.

Wie wir oben diskutiert haben (Kap. 3.4), nimmt der Erwartungswert $\langle r \rangle_v$ für angeregte Vibrationszustände zu. Also effektiv wird das Molekül länger und das Trägheitsmoment größer. Daher führt man eine weitere Korrektur der Form

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \dots \quad (5.41)$$

ein. α_e/B_e ist von ähnlicher Größe wie $\omega_e x_e/\omega_e$.

Rotationsübergänge erfolgen nur zwischen benachbarten Niveaus. Da deren Abstände nahezu linear anwachsen, ergibt sich eine Serie äquidistanter Übergänge, wobei das

strenggenommen nur für den starren Rotator gilt. Wie oben besprochen, sind die einzelnen Rotationsniveaus $2J+1$ -fach entartet. Dies muss bei der Betrachtung der Intensitäten im Rotationspektrum beachtet werden. Die Zahl der in einem Gasvolumen bei der Temperatur T vorhandenen Moleküle gleichen J ist daher proportional zu dem Produkt von Entartungsgrad und Boltzmann-Faktor

$$(2J + 1) e^{-BJ(J+1)/k_B T}. \quad (5.42)$$

Damit ergibt sich ein Spektrum wie in Abb. 5.6 gezeigt. Da die Rotationsenergie oft mit k_B mal der (Raum)temperatur vergleichbar ist, wächst für kleine J die Absorption an, da die Entartung schneller zunimmt, als der Boltzmann-Faktor abfällt. Für große J gewinnt der Boltzmann-Faktor. Umgekehrt heißt dies aber auch, dass ein Rotationspektrum gut zur Temperaturbestimmung in einem Gasvolumen benutzt werden kann.

5.4 Überlagerung von Schwingungs- und Rotationsbewegung

Wir ersparen uns hier, die mathematische Lösung der Schrödingergleichung für ein zweiatomiges Molekül, das zugleich schwingen und rotieren kann, auszuarbeiten, da dieses Problem sehr ähnlich zu dem im nächsten Kapitel behandelten ist. Wir würden dann lernen, dass die Wellenfunktionen gegeben durch

$$\psi_{v,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{F_v(r)}{r} Y_m^l(\vartheta, \varphi) \quad (5.43)$$

sind, wobei die $F_v(r)$ durch Glg. 3.8 wie beim Oszillator gegeben sind und die Kugelflächenfunktion, $Y_m^l(\vartheta, \varphi)$, die Winkelabhängigkeit wie beim starren Rotator beschreibt. Neu ist nur der Faktor $1/r$, der reflektiert, dass das Trägheitsmoment zunimmt, wenn die Bindung gestreckt wird.

Mit dem neu gewonnen Wissen über die Rotation der Moleküle müssen wir unsere Anschauung des Vibrationsspektrums eines zweiatomigen Moleküls verfeinern. Wenn wir beim obigen Beispiel des HCl bleiben, ergibt sich aus B eine klassische Rotationsfrequenz von $\omega = 6 \cdot 10^{11}$ Hz. Dies muss man mit der Vibrationsfrequenz von $9 \cdot 10^{13}$ Hz vergleichen. D.h. während einer Rotationsperiode vollführt das Molekül etwa 100 Schwingungen.

In einem Vibrationsspektrum kommt es immer zu einer Überlagerung der Vibrationsanregung mit einem Übergang zwischen Rotationszuständen. Dabei kann sich die Drehimpulsquantenzahl um ± 1 ändern. In speziellen Fällen ist der Übergang auch ohne Änderung des Rotationsdrehimpulses erlaubt. Wir werden den Grund für diese Auswahlregeln in Kap. 9.2.4 diskutieren. Allerdings sind die Abstände der Rotationslinien viel kleiner als die Energie, die zu einem Vibrationsübergang gehört. Die zu einem Vibrationsübergang gehörende Linie hat daher eine Feinstruktur, die von guten Spektrometern

5.4 Überlagerung von Schwingungs- und Rotationsbewegung

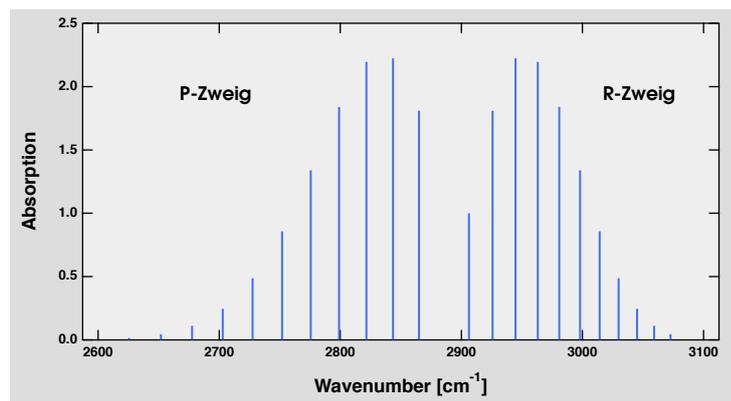


Abbildung 5.7: Vibrations-Rotations-Spektrum eines zweiatomigen Moleküls (HCl).

aufgelöst werden kann. Das sich ergebende Spektrum sieht aus, wie in Abb. 5.7 dargestellt. Dabei gehört der *P*-Zweig zu den Übergängen $J \rightarrow J - 1$, und der *R*-Zweig zu denen mit $J \rightarrow J + 1$. Falls es einen *Q*-Zweig für Übergänge mit $\Delta J = 0$ gibt, liegt dieser dichtgedrängt zwischen *P*- und *R*-Zweig. Zu bemerken ist die Lücke zwischen den beiden Zweigen, die entsteht, da es eine Linie aus $J = 0$ im *P*-Zweig nicht gibt.

6 Das Wasserstoffatom

6.1 Der Hamilton-Operator

Exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind nur für wenige chemische Probleme möglich. Eines der herausragendsten ist das Wasserstoffatom, oder allgemeiner, die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem Z -fach positiv geladenen Kern, also auch He^+ , Li^{2+} etc. In diesen Systemen ist das Elektron durch die Coulomb-Wechselwirkung gebunden. Für die Kraft zwischen den geladenen Teilchen gilt

$$F(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r^2}, \quad (6.1)$$

wobei r den Abstand zwischen Elektron und Kern bezeichnet, e die Elementarladung und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante ist. Somit ergibt sich für das Potential

$$V(r) = -\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}. \quad (6.2)$$

Wir erhalten damit für den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\mu} \mathcal{P}^2 - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (6.3)$$

wobei μ wieder die reduzierte Masse und $\mathcal{P} = \hbar/i \frac{d}{dx}$ der Impulsoperator ist.

Wieder ist es vorteilhaft Polarkoordinaten zu verwenden, da nur der Abstand r ins Potential eingeht. Aber im Gegensatz zum Problem des starren Rotators, das wir im vorigen Kapitel gelöst haben, müssen wir diesmal eine r -Abhängigkeit mit betrachten. Eine längliche mathematische Betrachtung (s. (5.23)) führt zu dem Ergebnis, dass wir für das Quadrat des Impulsoperators in Polarkoordinaten schreiben können

$$\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}_r^2 + \frac{\mathcal{L}^2}{r^2}, \quad (6.4)$$

wobei \mathcal{P}_r für den Radialimpuls steht, der definiert ist als

$$\mathcal{P}_r = \hbar/i \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right). \quad (6.5)$$

\mathcal{L}^2 ist dabei wie beim starren Rotator durch Glg. 5.26 definiert. Wir erhalten damit für die Schrödinger-Gleichung

$$\left[\frac{\mathcal{P}_r^2}{2\mu} + \frac{\mathcal{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi(r, \vartheta, \varphi) = E \psi(r, \vartheta, \varphi). \quad (6.6)$$

Ein ganz ähnliche Gleichung hätten wir erhalten, wenn wir von der klassischen Gesamtenergie ausgegangen wären. Dabei ergibt sich der erste Term aus der "radialen kinetischen Energie," der mittlere Term aus der Rotationsenergie und der letzte aus der potentiellen Energie.

Offensichtlich enthält nur der mittlere Term im Hamilton-Operator die Koordinaten ϑ und φ . Es empfiehlt sich daher wieder ein Produktansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi). \quad (6.7)$$

Damit ergibt sich aus dem mittleren Summanden wieder die Gleichung

$$\mathcal{L}^2 \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi) = a \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi), \quad (6.8)$$

die wir schon im Zusammenhang mit dem starren Rotator kennengelernt haben. Die Eigenfunktionen sind die Kugelflächenfunktionen Y_l^m mit den Eigenwerten $a = \hbar^2 l(l+1)$. Sie sind charakterisiert durch die Quantenzahlen l und m , wobei letztere die Werte $m = -l, \dots, l$ annimmt. D.h. die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktionen für das Wasserstoffatom ist die gleiche, wie diejenige für den starren Rotator.

Gehen wir mit dieser Kenntnis in Glg. 6.6, dann erhalten wir für die Radialwellenfunktion $R(r)$ folgende Gleichung

$$\left[\frac{\mathcal{P}_r^2}{2\mu} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_l(r) = E R_l(r). \quad (6.9)$$

Eigentlich müssen wir sagen, wir erhalten für jeden Wert von l eine solche Gleichung. Dies ist essentiell eine eindimensionalen Schrödinger-Gleichung, wobei wir

$$V_{eff} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \quad (6.10)$$

als neues effektives Potential auffassen können.

6.2 Die Energieeigenwerte

Für jeden Wert von l wird Glg. 6.9 durch eine Serie von Eigenfunktionen mit den Eigenwerten

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{8 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \text{ mit } n = l + 1, \dots \quad (6.11)$$

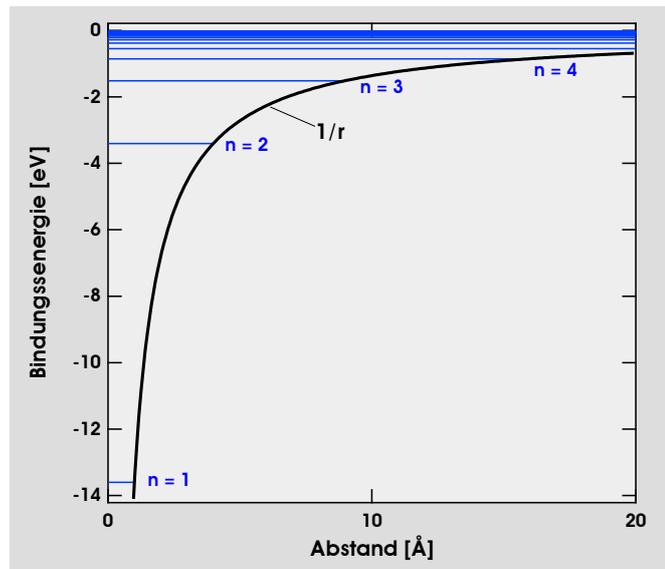


Abbildung 6.1: Energieniveaus des Elektrons im Wasserstoffatom.

gelöst (Abb. 6.1). D.h. die Energie des Einelektronatoms ist quantisiert, nur bestimmte Energiezustände sind als stationäre Zustände erlaubt. Die Energiewerte hängen nur von n ab. Daher fassen wir n als *Hauptquantenzahl* auf und nicht l . Letztere wird als *Nebenquantenzahl* gesehen. Die Zahl

$$Ry = \frac{e^4 \mu}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \quad (6.12)$$

ist als *Rydberg*-Konstante in der Literatur bekannt, welche für Wasserstoff 13.6 eV beträgt. Die Energieeigenwerte bilden eine unendliche Serie, die einem asymptotischen Wert, der vereinbarungsgemäß bei 0 eV liegt, zustrebt. Energetisch oberhalb dieser Werte liegt das Ionisationskontinuum. Die Schrödinger-Gleichung hat hier ein kontinuierliches Spektrum von Lösungen. Mit dieser Vereinbarung des Energienullpunkts sind die diskreten Energieeigenwerte zugleich die Bindungsenergien des Elektrons im Wasserstoffatom.

Die Serie der Energieniveaus wird im optischen Spektrum des Wasserstoffs in verschiedenen Serien von Linien sichtbar (Fig. 6.2). Diese Serien sind dadurch gekennzeichnet, dass sie immer ein unteres Niveau gemeinsam haben. Die Lyman-Serie geht vom Grundzustand aus. Diese Linien liegen im Vakuum-UV-Bereich. Die Linien der Balmer-Serie haben den ersten angeregten Zustand als unteres Energieniveau gemeinsam. Diese Linien liegen im sichtbaren Spektralbereich. Sie sind im Allgemeinen nur in Emission zu beobachten.

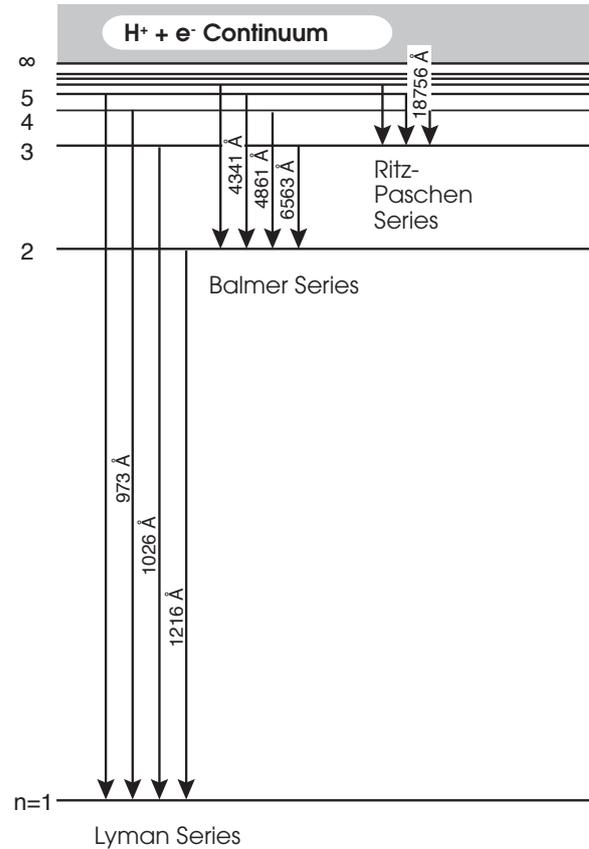


Abbildung 6.2: Optische Spektralserien des Wasserstoffatom.

Zu jedem Energieeigenwert E_n gibt es eine Reihe unabhängiger Eigenfunktionen

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi), \quad (6.13)$$

wobei die Gesamtwellenfunktion als Produkt von Radialanteil $R_{nl}(r)$ und Winkelanteil $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ ausgedrückt ist. Zu beachten ist, dass die Energie nur von n abhängt und nicht von l und m , wohingegen die Wellenfunktionen von allen drei Quantenzahlen abhängen.

Es ist einfach zu verifizieren, dass für $n = 1$ (Grundzustand) $l = 0$ und $m = 0$, die einzigen erlaubten Quantenzahlen sind. Für $n = 2$ gibt es vier Kombinationen von erlaubten Quantenzahlen ($l = 0, m = 0$), ($l = 1, m = -1$), ($l = 1, m = 0$) und ($l = 1, m = 1$). Die Einschränkungen für l und m

$$\begin{aligned} l &= 0, \dots, n-1 \\ m &= -l, \dots, l \end{aligned} \quad (6.14)$$

Tabelle 6.1: Radialwellenfunktionen für das Wasserstoffatom mit $\sigma = Zr/a_0$.

n	l	R_{nl}
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp(-\sigma)$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma) \exp(\sigma/2)$
3	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) \exp(-\sigma/3)$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma \exp(-\sigma/2)$
3	1	$\frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6\sigma - \sigma^2) \exp(-\sigma/3)$
3	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 \exp(-\sigma/3)$

resultieren darin, dass für jedes n die Zahl der Kombinationen n^2 ist. D.h. jedes Energieniveau ist n^2 -fach entartet.

Die Radialwellenfunktionen haben die Form

$$R_{nl}(r) = A_{nl}(\beta r) e^{-\beta/m r}, \quad (6.15)$$

wobei sich die A_{nl} von den in der mathematischen Literatur bekannten *Laguerre*-Polynomen ableiten (Table 6.1). Die Exponentialfunktion führt dazu, dass die Wellenfunktion für große r rasch abklingt und damit quadratintegabel ist.

Traditionell spricht man davon, dass eine Wellenfunktion einem "Orbital" entspricht. Wahrscheinlich kommt dies noch aus der Vorstellung im Bohr'schen Atommodell von umlaufender Elektronen. Wir sollten uns allerdings erinnern, dass das Absolutquadrat der Wellenfunktion uns angibt, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, ein Elektron in einem bestimmten Raumintervall zu finden. Der Term "Orbital" kann also nicht meinen, dass wir der Trajektorie eines Elektrons folgen könnten. Gemeinhin ersetzt man die Drehimpulsquantenzahlen durch tradierte Buchstaben (Tab. 6.2). Die Wahl der Buchstaben liegt in den Anfängen der Spektroskopie begründet.

6.3 Erscheinungsbild der Wellenfunktionen

Für alle s -Orbitale erkennt man sofort, dass der Winkelanteil konstant gleich $\sqrt{1/4\pi}$ ist (s. Tab. 5.1). D.h. alle s -Orbitale sind kugelsymmetrisch um den Atomkern. Die Amplitude einer s -Wellenfunktion (und damit die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an ei-

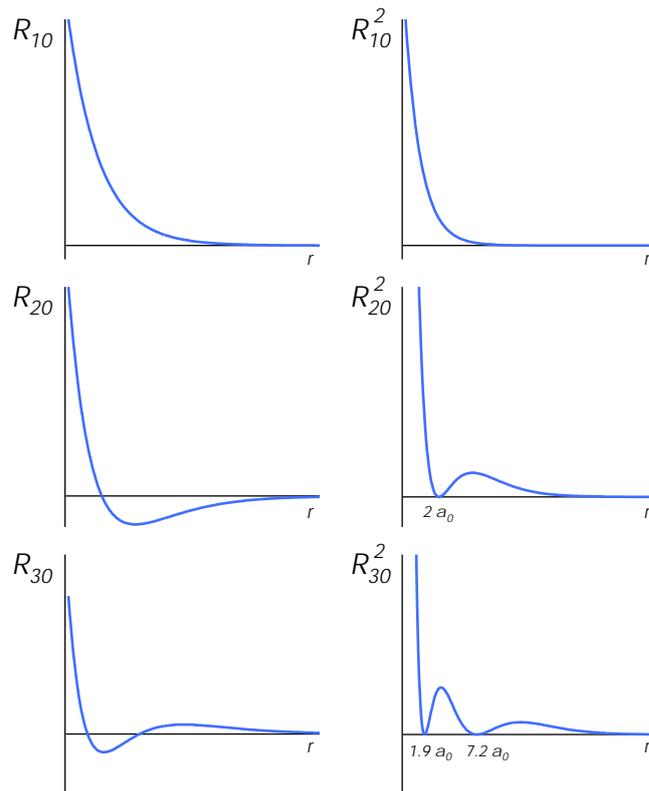


Abbildung 6.3: Radialanteil der s -Wellenfunktionen und deren Quadrate.

nem bestimmten Ort zu finden) hängt nur vom Abstand zum Zentrum ab und nicht von der Richtung im Raum. Die Radialwellenfunktion $R_{nl}(r)$ (Abb. 6.3) beschreibt die Abstandsabhängigkeit von ψ_{nlm} . Der Erwartungswert für den radialen Abstand ist gegeben durch

$$\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi \, dx \, dy \, dz, \quad (6.16)$$

was in Polarkoordinaten ergibt

$$= \int R_{nl}^* r R_{nl} r^2 \, dr, \quad (6.17)$$

da das Integral über das Quadrat der Winkelfunktion aufgrund der Normierung 1 ergibt.

Damit findet man, dass sich auch für ein s -Orbital ein Elektron im Mittel auf einem bestimmten Abstand vom Zentrum befindet. Für $n = 1$ ist dies gerade das $3/2$ -fache des Bohr'schen Radius $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2}$ (0.5292 Å). Der Bohr'sche Radius stimmt mit dem Abstand überein, für den $r^2 R_{10}^2$ maximal wird, also dem wahrscheinlichsten Abstand.

Zwei weitere Eigenschaften sollten bemerkt werden: Erstens, die "Größe" eines Orbitals wächst mit anwachsender Quantenzahl n ; was meinen soll, dass es wahrscheinlicher wird, das Elektron bei einem größeren Abstand zu finden. Die zweite Eigenschaft ist, dass eine s -Radialwellenfunktion $n-1$ Knoten hat. Für die Gesamtwellenfunktion bedeutet dies, dass es $n-1$ konzentrische Knotenflächen gibt.

Es ist schwierig, Bilder für Orbitale mit Quantenzahlen $l \neq 0$ zu zeichnen, da diese nicht kugelsymmetrisch sind. Für $l = 1$ gibt es drei solche p -Orbitale. Der Winkelanteil für das p_z -Orbital ($m = 0$) ist proportional zu $\cos \vartheta$. Es hat daher die maximale Amplitude entlang der z -Achse und eine Knotenfläche in der x - y -Ebene. Es zeigt daher entlang der z -Achse mit einer positiven Phase in eine Richtung und negativer Phase in die andere. Wenn wir dies veranschaulichen wollen, können wir ein 3D-Bild derjenigen Oberfläche zeichnen, innerhalb derer sich das Elektron mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit - sagen wir 80% - befindet (Abb. 6.4 links), wobei die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi^2|$ auf

Tabelle 6.2: Korrespondenz von Quantenzahl und Buchstabenbezeichnung.

l		m	
0	s	0	σ
1	p	1	π
2	d	2	δ
3	f	3	ϕ

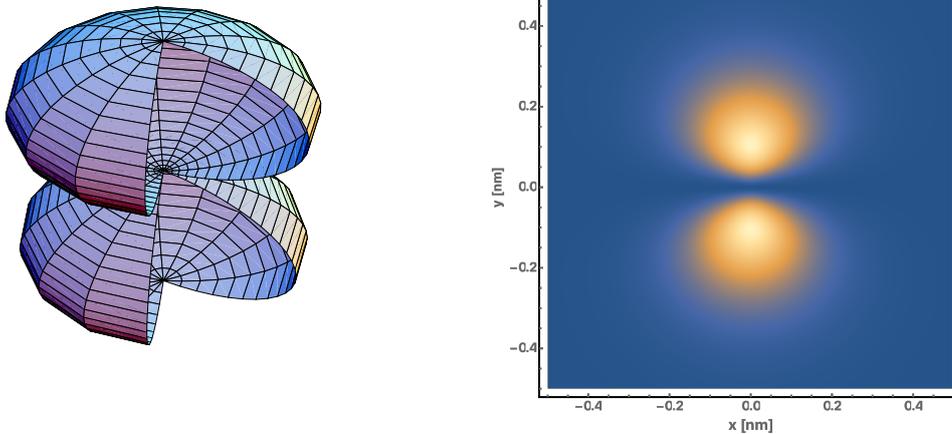


Abbildung 6.4: $2p_z$ -Orbital als Contouroberfläche und Dichteplot. Die z -Achse verläuft jeweils vertikal.

der Oberfläche eine Konstante sein soll. Alternativ können wir einen Schnitt durch das Orbital legen, z.B. in der x - z -Ebene, und die Wahrscheinlichkeit das Elektron an jedem Ort in dieser Ebene zu finden durch die Farbe darstellen (Abb. 6.4 rechts).

Die Orbitale zu $l = 1$, $m = \pm 1$ sind chemisch nicht einfach zu interpretieren. Im 3D-Plot sehen sie wie Tori aus, die sich für die beiden Vorzeichen von m durch die Phase unterscheiden (Abb. 5.4). Wir erinnern uns aber, dass jede Linearkombination von Lösungen der Schrödinger-Gleichung ebenfalls eine Lösung ist. In der Tat können wir aus Y_1^{-1} und Y_1^1 Wellenfunktionen konstruieren, die ähnlich aussehen wie p_z , allerdings entlang der x - bzw. y -Achse gerichtet sind. Nämlich indem wir erstetzen

$$\begin{aligned} \psi_{n11} + \psi_{n1-1} &\rightarrow np_x \\ -i(\psi_{n11} - \psi_{n1-1}) &\rightarrow np_y. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Konsequenterweise nennen wir diese Orbitale p_x und p_y (Abb. 6.5). Diese Funktionen haben darüber hinaus den Vorteil, dass sie reellwertig sind. Wir sollten an dieser Stelle erwähnen, dass diese Funktionen zwar Lösungen der Schrödinger-Gleichung, aber nicht Eigenfunktionen zu \mathcal{L}_z sind. Die Bedeutung dieser Bemerkung werden wir später noch in der Spektroskopie erkennen. Mit p_x , p_y und p_z haben wir Orbitale, die wie Hanteln entlang den drei Raumrichtungen aussehen, und mit manchem, was wir aus der Chemie kennen, anschaulich in Verbindung gebracht werden können.

Die Radialwellenfunktionen für $l = 1$ sind in Abb. 6.6 dargestellt. Alle diese Funktionen verschwinden für $r = 0$, d.h. das Elektron hält sich niemals am Atomkern auf. Dies gilt für alle Wellenfunktionen mit $l > 0$. Die Zahl der Knoten ist $n - 2$. Da der Winkelanteil

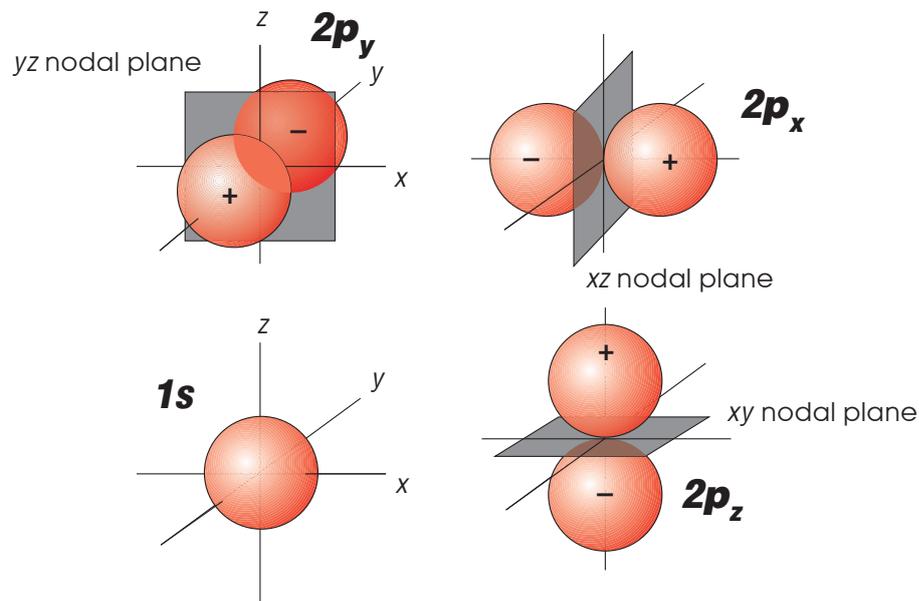


Abbildung 6.5: 1s- und 2p-Orbitale des Wasserstoffatoms.

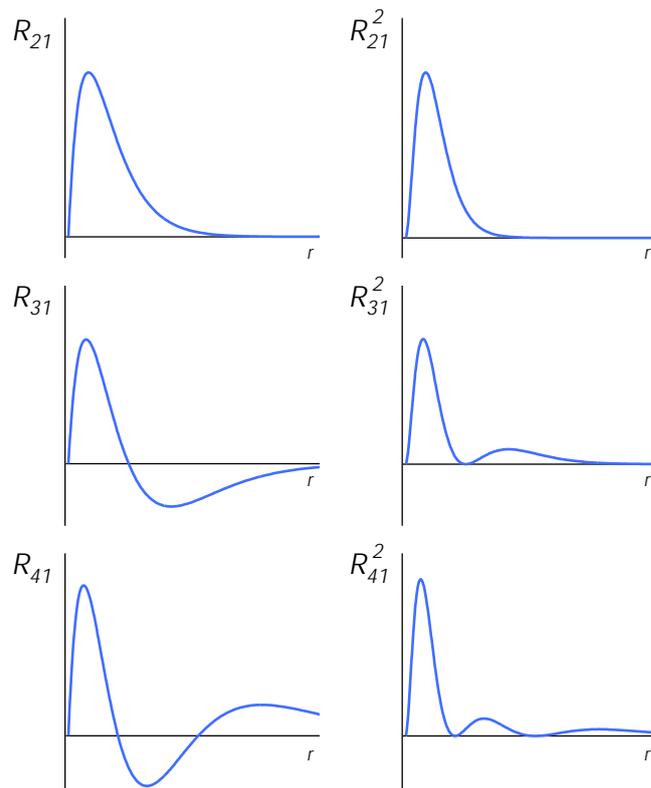
aber eine Knotenfläche hat, ergibt sich wieder eine Gesamtzahl von $n - 1$ Knotenflächen, wie für die s -Orbitale.

Die Winkelfunktionen für die d -Orbitale sind etwas komplizierter. Wieder können wir aus den Kugelflächenfunktionen chemisch intuitive Orbitale bilden (Abb. 6.7). Die $3d_{xz}$ -, $3d_{xy}$ - und $3d_{yz}$ -Orbitale haben alle dieselbe Form, aber verschiedene Orientierungen im Raum. Sie bestehen quasi aus vier Keulen, die in der jeweils angegebenen Ebene liegen. Die Maxima sind jeweils entlang der Diagonalen in den einzelnen Quadranten gerichtet. Das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital hat Maxima entlang der x - und der y -Achse. Das fünfte Orbital, d_{z^2} , hat eine andere Form, bestehend aus Keulen in beiden Richtungen der z -Achse und einem kleinen Reifen in der xy -Ebene. Jede der Winkelfunktionen hat zwei Knotenflächen. Die Radialwellenfunktionen haben $n-3$ Knoten, so dass sich wieder insgesamt $n-1$ Knotenflächen ergeben.

6.4 Größe der Orbitale

Die radiale Verteilungsfunktion

$$4\pi r^2 R_{nl}^2 \tag{6.19}$$

Abbildung 6.6: Radialwellenfunktionen und deren Quadrate für $l = 1$.

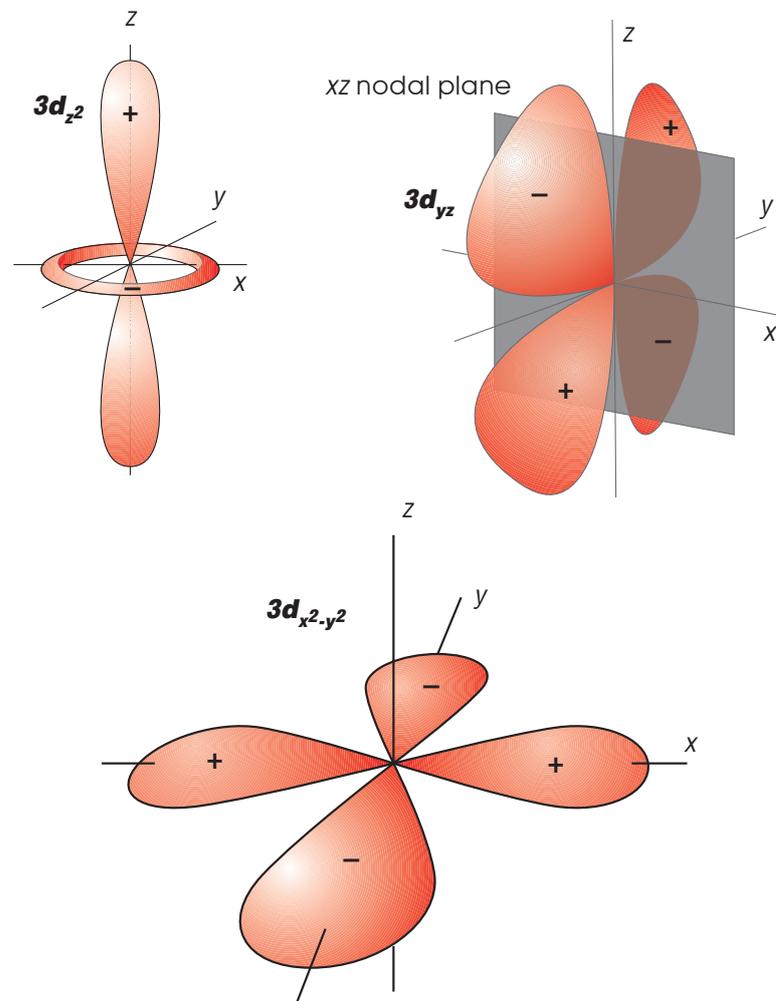
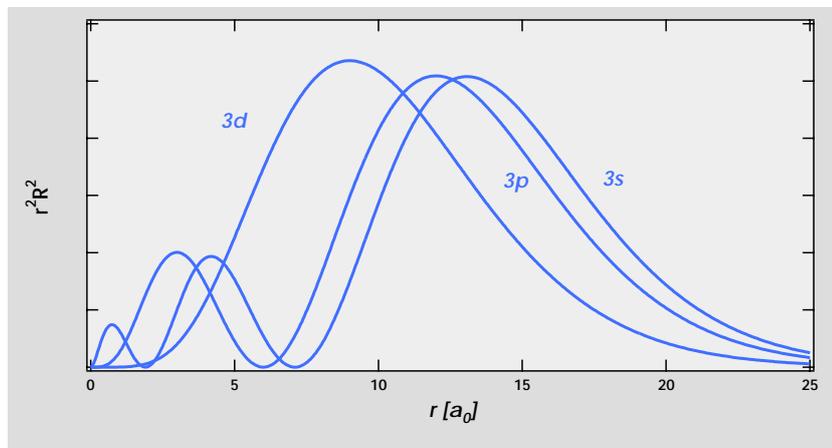


Abbildung 6.7: $3d$ -Orbitale. Die Orbitale $3d_{xz}$ und $3d_{xy}$ sind nicht gezeigt. Sie sind ähnlich zu $3d_{yz}$.

Tabelle 6.3: Knotenflächen wasserstoffähnlicher Wellenfunktionen.

wasserstoffartige Wellenfunktionen	
Gesamtzahl der Knotenflächen	$n - 1$
Konzentrische Knotenflächen	$n - (l + 1)$
Knotenebenen	l

Abbildung 6.8: Radiale Verteilungsfunktionen für das $3s$ -, $3p$ - und $3d$ -Orbital des Wasserstoffatoms.

erlaubt einen direkten Vergleich der verschiedenen Orbitale. Abb. 6.8 zeigt die Kurven für $3s$, $3p$ und $3d$. Die Fläche unter allen dreien ist gleich, da sich ja die jeweilige Gesamtwahrscheinlichkeit zu 1 ergeben muss. Während das s -Elektron mit größerer Wahrscheinlichkeit nahe am Kern gefunden wird oder aber bei großen Abständen, tendiert das d -Elektron dazu, sich in der Mitte aufzuhalten. Wenn wir die Größe eines Orbitals definieren als den Radius, an dem das Maximum in der Verteilung auftritt, dann ist das $3s$ -Orbital größer als das $3p$ - und das $3d$ -Orbital. Oder generell können wir feststellen, dass die Orbitalgröße mit l abnimmt. Dies ist im Einklang mit unserer Erfahrung, dass s -Orbitale mehr zur chemischen Reaktivität beitragen als d -Orbitale.

6.5 Isotopeneffekte

Bislang sind wir in diesem Kapitel nicht genauer auf die Bedeutung der reduzierten Masse eingegangen. Die reduzierte Masse ist gegeben durch

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (6.20)$$

Dieser Ausdruck ergibt sich in der klassischen Mechanik unter Ausnutzung der Gesetze der Erhaltung von kinetischer Energie und Impuls, aufgrund derer sich zeigen lässt, dass das Zweikörperproblem der gleichzeitigen Bewegung zweier Teilchen relativ zu ihrem Massenschwerpunkt, einem Einteilchenproblem äquivalent ist, bei dem sich auf der Abstandskoordinate r ein fiktives Teilchen der Masse μ bewegt.

In einem H-Atom ist das Verhältnis von Kernmasse zur Elektronenmasse 1836.15. Das heißt, die reduzierte Masse ist nahezu gleich der Elektronenmasse. Die kleine Abweichung wird offensichtlich, wenn wir das optische Spektrum eines H-Atom mit dem eines D-Atoms vergleichen. In letztem Fall liegt die reduzierte Masse noch näher an der Masse des Elektrons und der Fehler, den wir beim H-Atom gemacht hätten, wenn wir einfach mit der Elektronenmasse, m_e gerechnet hätten, wird bei einem Vergleich messbar.

Für das H-Atom ist die reduzierte Masse $5.4 \times 10^{-4} m_e$ kleiner als die Elektronenmasse. Im Fall des D-Atoms beträgt die Abweichung nur $2.7 \times 10^{-4} m_e$. Daher ist die Rydberg-Konstante für die beiden Isotope verschieden. Man findet, dass die Wellenlänge der Lyman α -Linie für H 121.5334 nm beträgt und für D 121.5664 nm. Der Unterschied von 0.033 nm ist spektroskopisch relativ einfach zu beobachten, sofern man ein Gemisch von H und D herstellen kann, das beide Isotope in vergleichbaren Konzentrationen enthält.

Während der Massenunterschied von Isotopen im allgemeinen klein ist, so dass sie ähnliche physikalische Eigenschaften haben, ist bei H und D das Massenverhältnis 2. Infolgedessen unterscheiden sich die Eigenschaften relativ stark. [Harold Urey](#) (b. 29. April 1893, Walkerton -- d. 5. January 1981, La Jolla) und seine Mitarbeiter, Murphy und Brickwedde, nutzten die physikalischen Eigenschaften von molekularem Wasserstoff, um Deuterium 1932 spektroskopisch nachzuweisen. Sie verdampften einige Liter flüssigen Wasserstoff bei einem Druck von einigen Torr schnell bis auf eine Restmenge von wenigen cm^3 . Da die Verdampfungsgeschwindigkeit von leichtem Wasserstoff größer ist, reichert sich der schwere Wasserstoff im nichtverdampften Gemisch an. Mit diesem angereicherten Gemisch konnte dann ein Spektrum aufgenommen werden, das beide Linien zeigte. Historisch war dies der erste experimentelle Nachweis des Deuteriums.

7 Atome in Feldern, Spin, und Unschärferelationen

7.1 Der Spin des Elektrons

Wir haben oben (Kap. 5.2) diskutiert, dass ein Elektron, wenn es sich in einem gegebenen Orbital befindet, dies mit einem bestimmten Drehimpuls, $\hbar\sqrt{l(l+1)}$, verbunden ist, und dass weiter dieser Drehimpuls eine bestimmte Projektion, $m\hbar$, auf eine räumliche Vorzugsachse hat. 1920/21 haben [Otto Stern](#) (b. 17. Feb. 1888, Sohrau – d. 17. Aug. 1969, Berkeley) und [Walther Gerlach](#) (b. 1. Aug. 1889, Wiesbaden – d. 10. Aug. 1979, München) ein Experiment durchgeführt, das ganz wesentlich zu unserem Verständnis des Drehimpulses beigetragen hat. Anstatt von Wasserstoffatomen haben sie aus experimentellen Gründen Ag-Atome verwendet.¹ Aber wie wir später sehen werden, sind Ag-Atome genauso wie Wasserstoffatome dadurch gekennzeichnet, dass ihr äußerstes Elektron ein ungepaartes *s*-Elektron ist.

Schickt man einen Strahl von Ag-Atomen durch ein inhomogenes Magnetfeld, so beobachtet man, dass der Strahl in zwei Bündel aufspaltet (Abb 7.1). Das eine Bündel wird in Richtung des Feldgradienten abgelenkt, das andere entgegengesetzt.

In der klassischen Vorstellung eines Elektrons, das auf einer Bahn umläuft, ist mit dieser Bewegung ein Kreisstrom verbunden, aus dem ein magnetisches Moment resultiert. Dieses magnetische Moment $\vec{\mu}$ ist gegeben durch

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m}\vec{L}, \quad (7.1)$$

wobei das negative Vorzeichen auf die negative Ladung des Elektrons zurückzuführen ist. D.h. $\vec{\mu}$ ist dem Drehimpuls entgegen gerichtet.

In einem äußeren, inhomogenen magnetischen Feld wirkt auf ein Teilchen mit magnetischem Moment eine Kraft

$$\vec{F} = \vec{\mu} \cdot \frac{d\vec{B}}{dz}, \quad (7.2)$$

¹Ein entsprechendes Experiment mit Wasserstoffatomen wurde 1927 von Phillips und Taylor durchgeführt (Phys. Rev. 29, 309 (1927)).

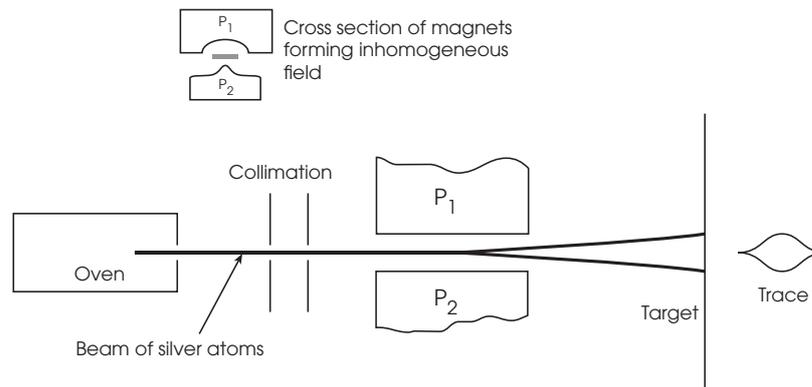


Abbildung 7.1: Stern-Gerlach-Experiment.

wobei wir ein Koordinatensystem gewählt haben, in dem der Feldgradient entlang der z -Achse verläuft. \vec{B} ist die magnetische Kraftflußdichte.

Nun hatten wir oben gesagt, dass ein s -Elektron in einem (Wasserstoff)atom den Drehimpuls Null hat, d.h. es sollte kein magnetisches Moment resultieren und damit auch keine Kraft. Die Tatsache, dass Stern und Gerlach eine Ablenkung beobachteten, zeigt, dass ein magnetisches Moment existiert. Zugleich weist sie darauf hin, dass das magnetische Moment gequantelt ist, und zwei Werte mit unterschiedlichem Vorzeichen annimmt. Aufgrund des Punktprodukts in (7.2) ist nur die Projektion des Moments auf die Richtung des Feldgradienten in Betracht zu ziehen. Wir hatten oben angedeutet, dass die Quantenzahl m mit der Projektion des Drehimpulses auf eine Raumrichtung im Zusammenhang stehen sollte. m durchläuft die Werte $-l, \dots, l$. D.h. wir erwarten $2l + 1$ verschiedene Orientierungen, womit weder $l = 0$ noch $l = 1$ zu zwei Möglichkeiten für m führen würde. Dieses Dilemma kann nur dadurch gelöst werden, dass wir annehmen, dass das beobachtete magnetische Moment nicht von einem Bahndrehimpuls des Elektrons, sondern von einem Eigendrehimpuls des Elektrons mit der Quantenzahl $l = 1/2$ herrührt. Dessen Quadrat hat dann die Größe $\hbar^2 1/2 (1/2 + 1)$ ist. Dieser kann zwei Orientierungen annehmen mit den Quantenzahlen $m = -1/2$ und $1/2$. Diesen Eigendrehimpuls nennt man *Spin*, und bezeichnet die Drehimpulsquantenzahl der Übersichtlichkeit halber mit s und die Projektion mit m_s . Und in der Tat, wenn man das Stern-Gerlach-Experiment mit Elektronen durchführen könnte, was man aus praktischen Gründen nicht kann, dann würde man die analoge Aufspaltung beobachten, wie man sie für Ag-Atome gesehen hat. Wir werden unten sehen, wie sich diese Eigenschaft der Elektronen in die der Atome fortpflanzt.

Es macht wenig Sinn, sich den Spin klassisch vorstellen zu wollen. Die Physiker versuchen, uns damit zu trösten, dass sie berichten, der Spin folge zwanglos aus einer relativistischen Formulierung der Quantenmechanik. Aber es ist wohl vermessen zu

behaupten, dass dies unserer Anschauung auf die Sprünge hilft.

Sinnvoller ist die Frage, welche Konsequenzen ein halbzahliger Drehimpuls in der Quantenmechanik hat. Wir hatten oben (Glg. 5.30) gesehen, dass in der Wellenfunktion ein Term der Form

$$e^{im\varphi} \tag{7.3}$$

auftritt. Wenn wir nun hier für m einen halbzahligen Wert einsetzen, so bedeutet das, dass die Wellenfunktion nach einer Drehung des Koordinatensystems um die z -Achse um 2π gerade das Vorzeichen wechselt, da

$$e^{i1/2\varphi} = -e^{i1/2(\varphi+2\pi)}. \tag{7.4}$$

In der klassischen Welt wäre das ein riesengroßes Problem. Wenn wir uns einmal um uns selbst oder ein Apparatur um 360° drehen, darf sich das Ergebnis einer Messung nicht ändern. Grundlegend für die Interpretation der Quantenmechanik ist, dass wir die Wellenfunktion selbst nicht messen können, sondern nur Größen, in die das Betragsquadrat eingeht. Für das Betragsquadrat aber gilt

$$\left| e^{i1/2\varphi} \right|^2 = \left| e^{i1/2(\varphi+2\pi)} \right|^2. \tag{7.5}$$

D.h. die eigentlichen Messgrößen sind, auch wenn wir halbzahlige Drehimpulse zulassen, nach einer Drehung um 2π identisch. Damit führen halbzahlige Drehimpulse in der Quantenmechanik nicht zu der großen Krise, die sie in der klassischen Welt verursachen würden.

7.2 Das Bohr'sche Magneton und gyromagnetisches Verhältnis

Wir hatten oben vermutet, dass der Betrag des magnetischen Moments

$$\mu_e = -\frac{e}{2m_e} L_z \tag{7.6}$$

sei. Setzen wir darin die Eigenwerte für L_z ein, so erhalten wir

$$= -\frac{e}{2m_e} m\hbar. \tag{7.7}$$

Die Konstante

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \tag{7.8}$$

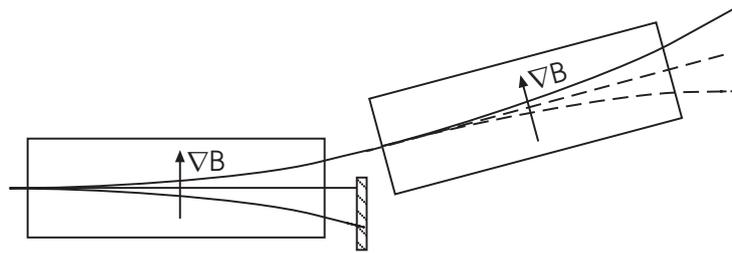


Abbildung 7.2: Zwei Stern-Gerlach-Apparate hintereinander angeordnet. Die Atome von einem Apparat gelangen in einen identischen zweiten.

wird als *Bohr'sches Magneton* bezeichnet ($\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$) und ist die atomare Einheit des magnetischen Moments. Interessanterweise ist das Verhältnis

$$g = \frac{|\mu_e|}{\mu_B m} \quad (7.9)$$

für ein Elektron nicht 1, sondern 2.0023. D.h. der Spin erzeugt ein doppelt so großes magnetisches Moment wie eine klassische, mit dem Drehimpuls $\frac{1}{2}\hbar$ umlaufende Ladung. Diese Zahl wird *g-Faktor* genannt. Wir sollten also korrekterweise

$$\mu_e = -g_e \mu_B m. \quad (7.10)$$

statt (7.7) schreiben. Der *g-Faktor* (*gyromagnetische Faktor*) des Spins ist eine Eigenschaft des Elementarteilchen und für Elektronen, Protonen und Neutronen verschieden.

7.3 Stern-Gerlach-Filter

An dieser Stelle wollen wir eine Pause machen, und unsere neugewonnenen Kenntnisse über die Quantisierung des Drehimpulses, seine Wechselwirkung mit Feldern und die Möglichkeit, die verschiedenen Raumzustände mit Hilfe eines Stern-Gerlach-Experiments zu separieren, dazu benutzen, das Verhalten von Quantensystemen aus einem anderen Blickwinkel zu beleuchten. Wir haben gerade argumentiert, dass wir nur das Absolutquadrat der Wellenfunktion messen können. Frage: Warum sparen wir uns nicht den Aufwand mit der Wellenfunktion und machen stattdessen gleich eine Theorie für das Absolutquadrat.

Die im folgenden präsentierte Betrachtung geht auf die berühmte Vorlesung von [Richard Feynman](#) (Lectures on Physics III, Addison-Wesley, 1965) zurück. Sie ist wohl deshalb berühmt, da sie ein Versuch war, Studenten auf einem anderen Weg in die Quantenmechanik einzuführen, als dem der historischen Entwicklung zu folgen. Um

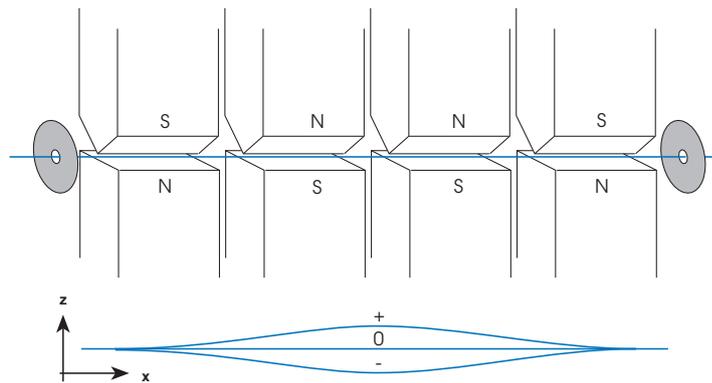


Abbildung 7.3: Ein Stern-Gerlach Filter.

etwas mehr Spielraum zu haben, wollen wir statt eines $l=1/2$ -Teilchen ein $l=1$ -Teilchen betrachten.

Mit der Stern-Gerlach-Anordnung waren wir in der Lage, Ag-Atome mit $m = 1/2$ von denen mit $m = -1/2$ zu trennen. Für $l = 1$ haben wir am Ausgang des Magneten drei Strahlen mit reinen Zuständen entsprechend $m = -1, 0$ und 1 . Stellen wir nun zwei Stern-Gerlach-Apparate hintereinander, erlauben aber nur einem der Strahlen in den zweiten Apparat zu gelangen, dann beobachten wir an dessen Ausgang auch nur einen Strahl (Abb. 7.2). Natürlich setzen wir voraus, dass unsere Apparate perfekt sind. Es ist also nicht möglich, die Atome noch einmal aufzuspalten. Oder wir können sagen, dass der erste Apparat mit der Blende, die zwei Strahlen blockt, wie ein Filter wirkt, mit dem wir einen *reinen* Zustand präparieren. Durch diese Filterung haben wir eine "Sorte" von Atomen erhalten, deren Verhalten im nächsten Filter wir vorhersagen können.

Wir können unsere experimentelle Ausstattung verbessern, indem wir einen Apparat bauen, der zuerst die Atomstrahlen entsprechend m aufspaltet und sie dann hinterher wieder zusammenführt. Wir brauchen dafür 4 Stern-Gerlach-Apparate, wobei die äußeren beiden und die inneren beiden entgegengesetzte Feldrichtungen aufweisen (Abb. 7.3). Nur auf den ersten Blick ist eine solche Apparatur vollständig nutzlos. Sehen wir die Möglichkeit vor, in der Mitte eine Blende einzubringen, die Teilstrahlen blockieren kann, dann haben wir einen perfekten Filter konstruiert, mit dem wir die Sorte der Atome auswählen können, aber ihre Flugrichtung nicht ändern. Je nachdem, ob wir den oberen, mittleren oder unteren Strahl passieren lassen, können nur Atome mit $m = -1, 0$ oder 1 den Filter passieren.

Wenn wir eine solche Apparatur bauen können, dann können wir das auch mehrfach tun, und diese hintereinander stellen (Abb. 7.4). Schicken wir nun einen gefilterten Strahl durch die zweite Apparatur, so nehmen in dieser alle Atome den selben Weg.

Wir können das leicht durch eine Blende im zweiten Filter prüfen. Das System verhält sich dann wie Filter und Analysator. Nur wenn beide Blenden in der gleichen Position sind, werden wir am Ausgang Atome beobachten können.

Um nicht immer so viele Bilder malen zu müssen, führen wir eine Notation ein, die das ganze vereinfachen soll. Wir wollen das Symbol

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ S \end{array} \right\} \quad (7.11)$$

für einen Apparat benutzen. Da wir mehrere Apparate benutzen werden, indizieren wir sie mit einem Buchstaben. In (7.11) steht S also für den speziellen Filter S . Die drei Zeilen bezeichnen offensichtlich die drei Zustände und deren Wege im Filter. Wenn wir einen der Wege blockieren, wollen wir dies durch einen Balken kennzeichnen. Z.B.

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 | \\ - | \\ S \end{array} \right\}. \quad (7.12)$$

In (7.12) haben wir die unteren zwei Wege blockiert. Wir sollten betonen, dass diese Symbole (zumindest bislang) im strikten Sinne keine mathematischen Symbole sind. Trotzdem, wenn wir zwei Filter hintereinander stellen, wollen wir schreiben

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 | \\ - | \\ S \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ S \end{array} \right\}. \quad (7.13)$$

Und dahinter wollen wir angeben, welche Intensität diese Anordnung passiert. Es gilt also

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 | \\ - | \\ S \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ S \end{array} \right\} = \frac{1}{3} \quad \text{und} \quad \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 | \\ - | \\ S \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 | \\ - | \\ S \end{array} \right\} = \frac{1}{3} \quad (7.14)$$

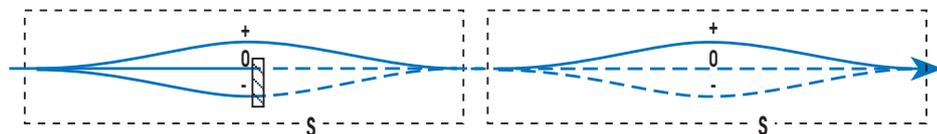


Abbildung 7.4: Stern-Gerlach-Filter und Analysator.

sowie

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ S \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ S \end{array} \right\} = 0 \text{ und } \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ S \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ S \end{array} \right\} = 0 \text{ und } \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ S \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ S \end{array} \right\} = 0. \quad (7.15)$$

In (7.14) haben wir $1/3$ als Ergebnis angegeben, da wir davon ausgehen, dass in der Quelle gleich viele Atome jeder Sorte enthalten sind.

Um diese Betrachtung zu verallgemeinern, führen wir den Ausdruck $\langle b | a \rangle$ ein. Da wir uns mit der Quantenmechanik schon etwas auskennen und wissen, dass wir unsere Ideen auf Wellenfunktionen anwenden wollen, sind wir vorsichtig, und definieren, dass der Ausdruck die Amplitude bezeichnen soll, mit der ein Atom im Zustand a durch die Apparatur geht und im Zustand b endet. Wenn wir die messbare Intensität wissen wollen, müssen wir wieder das Betragsquadrat $|\langle b | a \rangle|^2$ bilden. Man muss diesen Ausdruck also rückwärts lesen. Z.B. ein Atom, das im Filter S den oberen Weg nimmt, soll im Zustand $+S$ sein. Wir können also Gln. 7.14 und 7.15 auch so interpretieren, dass gilt

$$\begin{aligned} \langle +S | +S \rangle &= 1 \\ \langle -S | +S \rangle &= 0 \\ \langle -S | 0S \rangle &= 0 \\ \langle -S | -S \rangle &= 1 \\ \text{etc.} \end{aligned} \quad (7.16)$$

Wir können dies auch als Matrix schreiben

$$\begin{array}{c|ccc} & +S & 0S & -S \\ \hline +S & 1 & 0 & 0 \\ 0S & 0 & 1 & 0 \\ -S & 0 & 0 & 1. \end{array} \quad (7.17)$$

7.4 Experimente mit gefilterten Atomen

Bislang haben wir noch nicht viel Neues gefunden. Nun kommt aber die interessante Frage: Was passiert, wenn wir den zweiten Filter drehen, z.B. um 90° , so dass das Feld senkrecht zu den Feldern in den anderen Filtern steht (Abb. 7.5). Wir schreiben dafür

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ S \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ T \end{array} \right\} \quad (7.18)$$

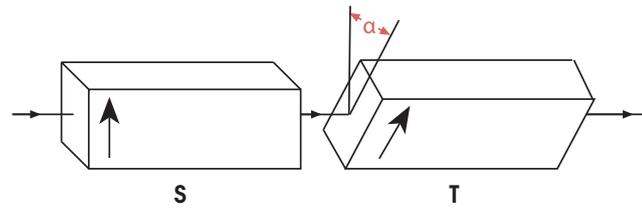


Abbildung 7.5: Zwei Stern-Gerlach-Filter unterschiedlicher Orientierung.

und kennzeichnen die unterschiedlichen Orientierungen durch die Buchstaben S und T .

Die Antwort ist: Wenn die Atome in einem definierten Zustand hinsichtlich S sind, sind sie dies nicht hinsichtlich T . Ein $+S$ -Zustand ist kein $+T$ -Zustand und auch keiner der anderen T -Zustände. D.h. es gilt für Amplituden der Art, dass

$$\langle -S | +T \rangle \neq 0. \quad (7.19)$$

Wir können aber eine Beziehung zwischen diesen Größen angeben. Wenn wir zu Anfang $-S$ präpariert haben, dann wissen wir, dass die Summe über alle Wege durch T 1 ergeben muss, da ja keine Teilchen verlorengehen – unser Apparat war ja perfekt. Da die Intensität das Betragsquadrat der Amplitude ist, gilt offensichtlich

$$\langle +T | -S \rangle \langle +T | -S \rangle^* + \langle 0T | -S \rangle \langle 0T | -S \rangle^* + \langle -T | -S \rangle \langle -T | -S \rangle^* = 1, \quad (7.20)$$

sowie Entsprechendes für die anderen Eingangszustände, $0S$ und $+S$.

Nun kommt die nächste Frage: Was passiert, wenn wir mehrere Filter in Reihe schalten? Nehmen wir an, wir präparieren erst $+S$, dann nehmen wir einen zweiten Filter der $0T$ selektiert und dann einen anderen $+S$ Filter. Erinnern sich die Atome daran, dass sie schon einmal im $+S$ Zustand waren? In unserer Notation haben wir somit das folgende Experiment

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 | \\ - | \\ S \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + | \\ 0 \\ - | \\ T \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 | \\ - | \\ S' \end{array} \right\}. \quad (7.21)$$

Die Antwort ist: Nicht alle Atome, die den $0T$ -Filter passieren, passieren auch den letzten $+S'$ -Filter. D.h., wenn sie einmal durch T gefiltert sind, erinnern sie sich nicht, dass sie zuvor im $+S$ -Zustand waren. Wenn der T -Filter nur einen Zustand passieren lässt, dann hängt der Anteil, der den nachfolgenden S -Filter passiert, nur vom T -Filter ab.

Wir können die Amplitude unmittelbar angeben als

$$\langle +S | 0T \rangle \langle 0T | +S \rangle. \quad (7.22)$$

Die zugehörige Intensität ist

$$|\langle +S | 0T \rangle \langle 0T | +S \rangle|^2 = |\langle +S | 0T \rangle|^2 |\langle 0T | +S \rangle|^2. \quad (7.23)$$

Da beide Faktoren auf der rechten Seite kleiner als 1 sind, muss das Produkt kleiner als jeder der beiden Faktoren sein. D.h. nicht alle Teilchen, die den T -Filter passieren, passieren auch den letzten Filter.

Frage: Was passiert, wenn wir mehr als einen Kanal im T -Filter öffnen?

Vergleichen wir

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 | \\ - | \\ S \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ T \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 | \\ - | \\ S' \end{array} \right\} \quad (7.24)$$

mit (7.21), so ist offensichtlich, dass mehr Teilchen das Gesamtsystem passieren werden. In der Tat alle Atome, die den ersten Filter passieren, werden auch durch das Gesamtsystem kommen. Vergleichen wir aber

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 | \\ - | \\ S \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + | \\ 0 \\ - | \\ T \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + | \\ 0 | \\ - \\ S' \end{array} \right\} \quad (7.25)$$

mit

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 | \\ - | \\ S \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ T \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + | \\ 0 | \\ - \\ S' \end{array} \right\}, \quad (7.26)$$

so werden im ersten Fall gleichviele Teilchen wie bei (7.21) passieren, während im letzteren Fall kein einziges Teilchen durchkommt. Wie kann es sein, dass das Öffnen von mehr Kanälen zu einem kleineren Signal führt? Wir ahnen schon, es muss etwas mit der mysteriösen Interferenz zu tun haben. Wenn wir die Amplitude für (7.26) berechnen wollen, müssen wir schreiben

$$\langle -S | +T \rangle \langle +T | +S \rangle + \langle -S | 0T \rangle \langle 0T | +S \rangle + \langle -S | -T \rangle \langle -T | +S \rangle. \quad (7.27)$$

Wir wissen, dass dieser Ausdruck Null sein muss. Dagegen hätten wir für (7.24) zu schreiben

$$\langle +S | +T \rangle \langle +T | +S \rangle + \langle +S | 0T \rangle \langle 0T | +S \rangle + \langle +S | -T \rangle \langle -T | +S \rangle. \quad (7.28)$$

Wir wissen, dass dies 1 ergibt. Wir können also in einer verbesserten Notation schreiben

$$\sum_{\text{alle } i} \langle -S | i \rangle \langle i | +S \rangle = 0 \quad (7.29)$$

und

$$\sum_{\text{alle } i} \langle +S | i \rangle \langle i | +S \rangle = 1, \quad (7.30)$$

wobei i ein reiner Zustand von T ist und wir über alle diese summieren.

Offensichtlich sind dies zwei Spezialfälle der allgemeineren Gleichung

$$\sum_{\text{alle } i} \langle a | i \rangle \langle i | b \rangle = \langle a | b \rangle, \quad (7.31)$$

da wir voraussetzen können, dass die i einen vollständigen Satz reiner Zustände bilden.

Die obigen Beispiele belegen, wie wichtig es ist, dass wir zuerst die Amplituden addieren und dann erst das Betragsquadrat bilden, um die Intensität zu berechnen. Würden wir das nicht tun, würden wir in allen Experimenten eine von Null verschiedene Intensität beobachten. Wir müssen immer dann die Amplituden zuerst summieren, wenn wir zwischen den verschiedenen Pfaden, die ein Teilchen nehmen kann, nicht unterscheiden können. Nur wenn wir wissen (oder wissen könnten), welche der alternativen Bahnen das Teilchen genommen hat, ist es uns erlaubt, die einzelnen Intensitäten zu berechnen und zu summieren.

Wie können wir also das, was wir gerade für die Messung der Projektion eines Drehimpulses gelernt haben, verallgemeinern? Nehmen wir an, wir hätten ein Teilchen auf irgendeine Weise in einem Zustand φ präpariert und wir wollten wissen, was die Wahrscheinlichkeit ist, dass es von einem Apparat durchgelassen wird, der nur Teilchen des Zustandes χ durchlässt. Wir haben gerade gesehen, dass der Apparat vollständig durch drei komplexe Zahlen $\langle \chi | i \rangle$ beschrieben wird. Dies sind die Amplituden, die angeben, wie groß die Wahrscheinlichkeit für jeden reinen Zustand ist, in χ enthalten zu sein. Wir können vorhersagen, was mit einem Teilchen passieren wird, wenn wir den Zustand des Teilchens durch die drei Zahlen charakterisieren; nämlich die Amplituden dafür, dass Teilchen in einem der Zustände i zu finden.

Wir können das mit folgendem Beispiel illustrieren: Wir beginnen mit einem Apparat der Art S , dann haben wir eine richtig komplizierte Apparatur, von der wir wenig wissen und die wir A nennen wollen, und schließlich eine Apparatur vom Typ R . Wir können dies schreiben als

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ S \end{array} \right\} \left\{ A \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ R \end{array} \right\}. \quad (7.32)$$

Wie A wirklich konstruiert ist, ist uns unbekannt. Die Frage ist dann, wie groß ist die Amplitude, dass ein Teilchen, das wir zuerst in $+S$ präparieren und dann durch A schicken, sich schließlich im Zustand $0R$ befindet, so dass es den letzten Filter passiert. Die übliche Schreibweise für diese Amplitude ist

$$\langle 0R | A | +S \rangle. \quad (7.33)$$

Wieder müssen wir diesen Ausdruck von rechts nach links lesen. Falls A zufällig gar nichts tut, dann können wir schreiben

$$\langle 0R | 1 | +S \rangle = \langle 0R | +S \rangle. \quad (7.34)$$

Für ein generelleres Problem hätten wir zu schreiben

$$\langle \chi | A | \varphi \rangle. \quad (7.35)$$

Für eine komplette Beschreibung von A müssten wir $\langle \chi | A | \varphi \rangle$ für jede mögliche Kombination von Zuständen φ und χ angeben. Das können auch unendlich viele Kombinationen sein. Wenn wir aber unserer Anordnung durch das scheinbar nutzlose Einfügen zwei weiterer Apparaturen erweitern,

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0| \\ -| \\ S \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ T \end{array} \right\} \left\{ A \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \\ T \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} +| \\ 0 \\ -| \\ R \end{array} \right\} \quad (7.36)$$

sehen wir einen einfachen Weg aus diesem Dilemma. Da die Apparaturen vom Typ T nichts filtern, erzielt diese Anordnung das selbe Ergebnis wie (7.32). Wir wissen aber, wie wir diese Anordnung beschreiben müssten. Da ist ein Satz Amplituden $\langle i | +S \rangle$, die beschreiben, wie das Teilchen von $+S$ in den Zustand i von T übergeht, usw., so dass sich insgesamt ergibt

$$\langle 0R | j \rangle \langle j | A | i \rangle \langle i | +S \rangle. \quad (7.37)$$

Einen solchen Ausdruck erhalten wir für jeden möglichen Pfad durch die Anordnung, so dass sich insgesamt ergibt

$$\sum_{i,j} \langle 0R | j \rangle \langle j | A | i \rangle \langle i | +S \rangle. \quad (7.38)$$

Wenn wir $0R$ und $+S$ durch allgemeinere Zustände, χ und φ , ersetzen, erhalten wir

$$\langle \chi | A | \varphi \rangle = \sum_{i,j} \langle \chi | j \rangle \langle j | A | i \rangle \langle i | \varphi \rangle. \quad (7.39)$$

Offensichtlich ist die Wirkung der Apparatur A vollständig durch die Ausdrücke $\langle j | A | i \rangle$ beschrieben. Oder in anderen Worten, wenn wir wissen, mit welcher Amplitude die Apparatur alle reinen Zustände in einander überführt, dann wissen wir alles, was wir über A wissen müssen und wissen können. Für unser Beispielsystem wären dies neun Amplituden. Diese lassen sich in einer Matrix anordnen

$$\begin{array}{c|ccc}
 & + & 0 & - \\
 \hline
 + & \langle + | A | + \rangle & \langle + | A | 0 \rangle & \langle + | A | - \rangle \\
 0 & \langle 0 | A | + \rangle & \langle 0 | A | 0 \rangle & \langle 0 | A | - \rangle \\
 - & \langle - | A | + \rangle & \langle - | A | 0 \rangle & \langle - | A | - \rangle.
 \end{array} \tag{7.40}$$

Durch eine solche Matrix ist A vollständig beschrieben. Diese Aussage gilt für jede quantenmechanische Apparatur. Wir müssen aber festhalten, dass wir zusammen mit der Matrix angeben müssen, welchen Satz reiner Zustände oder *Basiszustände* wir bei der Bestimmung der Matrix verwendet haben. Die Matrix selbst mag n oder unendlich viele Zeilen und Spalten haben.

Eine chemische Reaktion in diesem Sinne ist auch nicht anderes als eine Apparatur A . Betrachten wir ein Ba-Atom, das mit einem HI-Molekül zusammenstößt. Dabei kann die Reaktion zu BaI + H erfolgen. Das wird aber nicht für jeden dieser Stöße der Fall sein. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, wird die Reaktion nicht erfolgen, aber das HI-Molekül mag zu stärkerer Rotation angeregt worden sein auf Kosten der Translationsenergie. Oder aber das HI-Molekül gewinnt Vibrationsenergie. Auch wenn die Reaktion erfolgt, kann sich das BaI-Molekül hinterher in verschiedenen Vibrations- und Rotationszuständen befinden. All dies müssten wir wieder in einer Matrix beschreiben, in der die einzelnen Elemente angeben, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, von einem Zustand in den anderen zu wechseln. Wenn wir alle diese Elemente kennen, haben wir ein vollständiges Wissen der chemischen Reaktion. Mehr kann man nicht in Erfahrung bringen. Die Quantenchemiker nennen diese Matrix zumeist S -Matrix für Streumatrix. Leider ändert sie sich auch noch mit der Stoßenergie.

Nun können wir Kontakt zu dem, was wir in den vorherigen Kapiteln gelernt haben, herstellen. Unsere Filter tun ja nichts anderes, als eine Messung vorzunehmen. Offensichtlich spielen die Zustände i dieselbe Rolle wie die Basisvektoren ψ_i , die wir oben besprochen haben (Postulat v). Jeder beliebige Zustand kann in diese Basisvektoren zerlegt werden. D.h. wir können miteinander identifizieren

$$\langle \psi | i \rangle = \int \psi^* \varphi_i \, d\tau. \tag{7.41}$$

Die Schreibweise mit den spitzen Klammern (engl. brackets) ist zuerst von [Paul A.M. Dirac](#) (b. 8. Aug. 1902, Bristol – d. 20. Okt. 1984, Tallahassee) eingeführt worden, und man bezeichnet die rechte Hälfte als *bra*- und die linke als *ket*-Vektor. Sie führt zu einer

großen Vereinfachung des Schreibaufwandes. Wir sollten aber im Gedächtnis behalten, dass dahinter immer ein Integral über die jeweiligen (Raum)koordinaten steht.

Wir hatten gesagt, dass zu Messungen einer Observablen ein Operator gehört. Zum S -Filter gehört also der \mathcal{S} -Operator und zum T -Filter der \mathcal{T} -Operator. Die Anwendung des Operators auf eine Wellenfunktion heißt, die Messung durchzuführen. Wir können daher miteinander identifizieren

$$\langle i | \mathcal{A} | j \rangle = \int \varphi_i^* \mathcal{A} \varphi_j \, d\tau. \quad (7.42)$$

Wir sehen weiter, dass nur wenn unsere Zustände i Eigenzustände von \mathcal{A} sind, die zugehörige Matrix diagonal wird, was heißen soll, dass nur die Elemente auf der Diagonalen ungleich Null sind. Nur wenn gilt, dass

$$\mathcal{A} | j \rangle = a_j | j \rangle, \quad (7.43)$$

wobei a_j eine reelle Zahl ist, gilt für die Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle i | \mathcal{A} | j \rangle &= a_j \langle i | j \rangle \\ &= a_j \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (7.44)$$

In diesem Fall gilt offensichtlich, dass wir genau einen Ausgangszustand, oder genau einen scharfen Messwert erhalten, wenn wir einen präparierten Eigenzustand in die Apparatur hineinschicken. Deshalb haben wir von einem *reinen Zustand* gesprochen. Die reinen Zustände sind also die Eigenzustände des zugehörigen Operators.

Im allgemeinen Fall erhalten wir eine Matrix, mit Nichtdiagonalelementen, die nicht verschwinden. Für einen physikalisch sinnvollen Operator ist diese symmetrisch, d.h.

$$\langle i | \mathcal{A} | j \rangle = \langle j | \mathcal{A} | i \rangle^* \quad (7.45)$$

Eine solche Matrix lässt sich durch eine *Hauptachsentransformation* diagonalisieren

$$A' = S A S^{-1} \quad (7.46)$$

Die dafür notwendigen mathematischen Methoden sind Gegenstand der linearen Algebra. Die Diagonalelemente der neuen Matrix sind gerade die Eigenwerte des Operators \mathcal{A} . Die zugehörigen Eigenfunktionen, ψ_i , erhalten wird durch Anwendung von S auf die φ_i .

$$\psi_i = S^{-1} \varphi_i \quad (7.47)$$

Mit diesem Wissen können wir die Eigenschaften jedes sinnvollen Meßprozesses mit Hilfe eines beliebigen vollständigen Satzes von Eigenzuständen bestimmen, um dann aus der Matrix durch Transformation die Eigenwerte und -zustände von \mathcal{A} zu berechnen. Diese Erkenntnis ist für die Theoretische Chemie noch wichtiger als für die experimentelle.

7.5 Gemeinsame Eigenzustände und Unschärferelation

Aber noch eine wichtige Konsequenz ergibt sich. Wir erkennen auch, dass wir dann eine Verteilung auf verschiedene Ausgangszustände erhalten, wenn wir zuerst einen reinen Zustand bezüglich S präparieren und diesen dann durch eine Apparatur schicken, die andere reine Zustände filtert. D.h. wir erhalten eine Verteilung von Messwerten, oder - anders gesagt - der Messwert ist unscharf. Wir können dies verallgemeinern:

Immer dann, wenn zwei Operatoren, die zu zwei Messprozessen gehören, kein gemeinsames System von Eigenfunktionen haben, ist es nicht möglich, einen Zustand zu präparieren, der in beiden Eigenschaften scharf ist.

Man kann mathematisch zeigen, dass dies gleichbedeutend mit der Aussage ist, dass für die beiden Operatoren A und B gilt

$$AB \neq BA. \quad (7.48)$$

Wir können diese Gleichung anschaulich so interpretieren, dass nicht das gleiche Ergebnis erhalten wird, wenn wir erst einen beliebigen Zustand durch A präparieren, um anschließend B zu messen, oder ob wir ihn zuerst durch B präparieren, um anschließend A zu messen.

Betrachten wir dies für das Beispiel von Ort- und Impulsoperator. Wir sehen, dass

$$PQ \neq QP, \quad (7.49)$$

wenn wir die mathematischen Ausdrücke für beide Seiten hinschreiben

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} q \neq q \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}. \quad (7.50)$$

Offensichtlich ist die Differenz gerade

$$PQ - QP = \hbar/i. \quad (7.51)$$

Diese Art von Ausdruck nennt man Vertauschungsrelation und schreibt dafür

$$[P, Q] = PQ - QP. \quad (7.52)$$

Wird dieser Ausdruck Null, so sagt man, dass die Operatoren vertauschbar sind oder vertauschen. Man kann zeigen, dass gilt

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{i}{2} [A, B] \quad (7.53)$$

für alle Observablen A und B , wobei Δa und Δb die Varianzen der Messwerte sind ($\Delta a = \sqrt{\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2}$). Setzen wir für A und B Ort und Impuls ein, so erhalten wir die bekannte Heisenberg'sche Unschärferelation

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar/2. \quad (7.54)$$

Was wir in der obigen Diskussion erhalten haben, war eigentlich alles schon in den Postulaten (4.1.) enthalten. Hier war der Zweck, es aus einem neuen Blickwinkel zu beleuchten und eine Verbindung zum Messprozess herzustellen. Was wir über die Matrizen gelernt haben, werden wir an späterer Stelle wieder benötigen.

7.6 Spin-Bahn-Kopplung

Der Drehimpuls ist ein sehr anschauliches Exempel für diese Problematik, da die Zahl der Eigenzustände überschaubar ist. Wir hatten statt des Spin-Systems mit $l = 1/2$ und damit zwei Zuständen extra ein willkürliches System mit $l = 1$ gewählt, um zumindest drei Zustände zu haben. Wir hatten oben gesehen, dass im Wasserstoffatom \mathcal{H} , \mathcal{L}^2 und \mathcal{L}_z gemeinsame Eigenfunktionen haben. Unser Beispiel mit den verschiedenen Stern-Gerlach-Apparaturen lebte von der Tatsache, dass \mathcal{L}_z und \mathcal{L}_y kein gemeinsames System von Eigenzuständen haben. Es ist eine interessante Übung zu zeigen, dass \mathcal{L}_z und \mathcal{L}_y nicht vertauschen.

Wir müssen nun unsere Betrachtung für das Wasserstoffatom um den Spin erweitern. Im Wasserstoffatom hat das Elektron einen Bahndrehimpuls l und einen Eigendrehimpuls, Spin, s . Mit dem Bahndrehimpuls verbunden ist ein magnetisches Feld. In diesem Feld kann der Spin zwei Projektionszustände einnehmen, wie im Stern-Gerlach-Magneten. Unter diesen Vorgaben addieren sich Bahndrehimpuls und Spin zu einem Gesamtdrehimpuls.

Wollen wir den Gesamtdrehimpuls eines Systems angeben, so müssen wir Spin- und Bahndrehimpuls quantenmechanisch korrekt addieren. Wir haben gerade eben gesehen, dass wir dies nur mit der Einschränkung dürfen, dass wir nicht mehr als eine Raumkomponente des Drehimpulses gleichzeitig genau angeben können. Der Konvention folgend wollen wir den Gesamtdrehimpuls j nennen. Wenn wir ein Elektron mit Bahndrehimpuls l haben, so kann sich der Spin dazu so orientieren, dass sich $j = l + 1/2$ oder $j = l - 1/2$ ergibt. Oder allgemein gilt für die Addition von zwei Drehimpulsen l_1 und l_2

$$|l_1 - l_2| \leq j \leq l_1 + l_2. \quad (7.55)$$

Die zugehörigen Projektionsquantenzahlen sind $m_j = -j, \dots, j$. Befindet sich das Elektron in einem s -Orbital bedeutet das, dass j nur gleich $1/2$ sein kann. Ist es in einem p -Orbital, ergeben sich die Möglichkeiten $j = 1/2$ und $3/2$. In der Notation schreibt man ${}^2P_{1/2}$ für den ersten resultierenden Zustand. Die Zahl rechts unten an dem Termsymbol gibt den Gesamtdrehimpuls j an. Die hochgestellte Zahl links oben gibt dabei die Spin-Multiplizität an; für $l \neq 0$ ist dies zugleich die Anzahl verschiedener Feinstrukturzustände, d.h. unterschiedlicher j 's zu einem l .

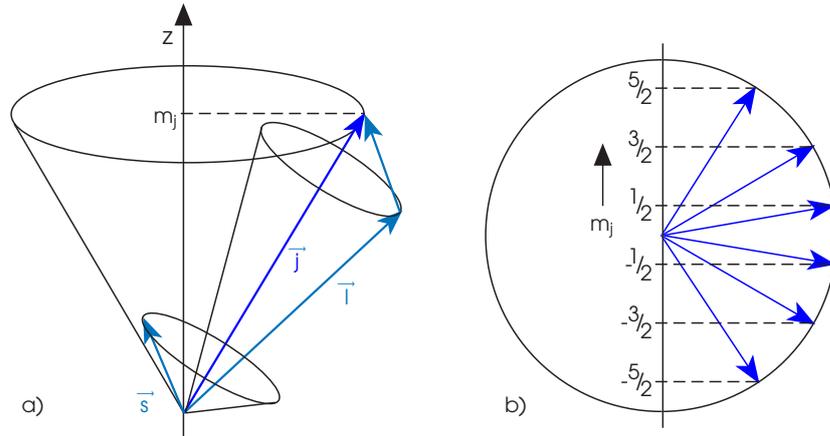


Abbildung 7.6: Spin-Bahn-Kopplung am Beispiel $l = 2$ und $s = 1/2$. Ein möglicher Gesamtdrehimpuls ist $j = 5/2$, womit sich $(2j + 1) = 6$ Möglichkeiten für m_j ergeben.

Wir können die Situation in einem Vektordiagramm illustrieren (Abb. 7.6). Die Länge von \vec{j} beträgt $\hbar\sqrt{j(j+1)}$. Für $j = 5/2$ ergibt dies $2.96\hbar$. Dies ist mehr als die größte Projektion auf die z -Achse, $5/2\hbar$. Daher muß \vec{j} unter einem Winkel zur z -Achse stehen. Wir können aber nicht sagen, wie große seine Projektion auf die x - bzw. y -Achse ist, da die zugehörigen Operatoren nicht vertauschen. Alles was wir wissen, ist, dass der Endpunkt auf dem eingezeichneten Kreis um die z -Achse liegen muß. Es gilt $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. Die Summe der Längen von $\vec{l} + \vec{s}$ ist aber größer als die Länge von \vec{j} . Deshalb kann keiner der beiden Vektoren parallel zu \vec{j} sein. Wäre die Richtung von \vec{j} gegeben, lägen die Endpunkte von \vec{l} und \vec{s} auf den beiden kleineren Kreisen. Wie man erkennt, ergibt sich keine eindeutige Projektion von \vec{l} und \vec{s} auf die z -Achse. m_l und m_s sind daher keine guten Quantenzahlen mehr.

Wir hatten oben gesagt, dass die Energie eines Elektrons in einem Wasserstoffatom nur von der Hauptquantenzahl n abhängt. Aufgrund des Spins kommt eine Energie, die von j abhängt, hinzu. Diese ergibt sich aus der Wechselwirkung von Spin und Bahndrehimpuls. Sie wird *Spin-Bahn-Wechselwirkung* genannt und führt zur *Feinstruktur-Aufspaltung*. Daher sind die Energien für ein $P_{1/2}$ - und ein $P_{3/2}$ -Niveau leicht – nämlich um $4.5 \cdot 10^{-5}$ eV im Falle der Wasserstoff $2P$ -Niveaus – verschieden. Die Energie sind jetzt neben der Hauptquantenzahl n auch von j abhängig. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird durch den geladenen Atomkern vermittelt. Die Aufspaltung nimmt daher mit n und l ab. Für die Alkaliatome ist sie größer und nimmt mit deren Kernladungszahl zu. Theoretische Überlegungen zeigen, dass sie proportional zu Z^4/n^3 skaliert. Man nennt den Satz von Zuständen eine *Multipllett*.

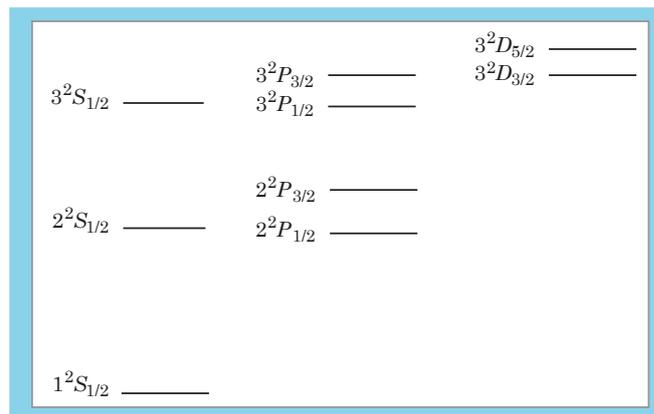


Abbildung 7.7: Wasserstoff-Termschema unter Berücksichtigung der Feinstrukturaufspaltung. Die Energien sind jetzt eine Funktion von n und j . Die Feinstrukturaufspaltung nimmt mit n und l ab. Aufgrund des Lamb-Shifts sind die S -Niveaus nach oben verschoben. Die Aufspaltungen sind in Maßstab stark übertrieben gezeichnet.

Dass sich auch die Energie des $2S_{1/2}$ -Niveau energetisch von der des $2P_{1/2}$ -Niveau leicht unterscheidet, kommt von einem nochmals komplizierteren quantenelektrodynamischen Effekt, dem *Lamb-Shift*, aufgrund dessen sich das S -Niveau um $4.4 \cdot 10^{-6}$ eV nach oben verschiebt. Am Ende ergibt sich ein Energieschema wie in Abb. 7.7 dargestellt. Allerdings gibt es eine weitere Aufspaltung der Linien aufgrund der Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment des Protons, oder allgemeiner des Atomkerns. Auch diese ist von der Größenordnung 10^{-6} eV. Diese wird *Hyperfeinstruktur* genannt. Der Übergang im Wasserstoffatom zwischen den beiden Hyperfeinniveaus des $1s$ Grundzustandes ist die Grundlage der sogn. H1-Line mit einer Wellenlänge von 21 cm, die das Arbeitspferd der Radioastronomen ist.

7.7 Zeeman-Effekt

Dass sich Bahndrehimpuls und Spin zu einem Gesamtdrehimpuls addieren, wird verifiziert, wenn man ein Atom in einem magnetischen Feld spektroskopiert. In solch einem Feld haben die Zustände mit verschiedener Projektion des Drehimpulses m_j eine leicht unterschiedliche Energie

$$\Delta E = \mu_B g_j m_j B, \quad (7.56)$$

wobei g_j *Lande'scher g-Faktor* heißt, der von dem jeweiligen Bahndrehimpuls und Spin des Zustandes abhängt.

Beobachtet man nun spektroskopische Übergänge zwischen diesen Zuständen, so sieht man dort, wo ohne Feld nur eine Linie war, mit Feld mehrere (Abb. 7.8). Dieser Effekt wurde zuerst von **Pieter Zeeman** (b. 25. Mai 1865, Zonnemaire – d. 9. Okt. 1943, Amsterdam) beobachtet, und ist nach ihm benannt. Die Zahl der Linien ergibt sich aus den Auswahlregeln, $\Delta j = 0, \pm 1$ und $\Delta m_j = 0, \pm 1$, die wir später noch begründen werden. Abb. 7.8 zeigt die Situation für einen Übergang des $3s$ -Elektrons im Natriumatom in den $P_{1/2}$ - bzw. $P_{3/2}$ -Zustand. Die Zahl und Lage der Linien ist eine Bestätigung der gerade gemachten Annahmen. Ohne die Bildung des Gesamtimpulses würden wir drei Linien erwarten. Dies wird nur beobachtet, wenn das magnetische Feld extrem groß wird, so dass die Kopplung zwischen Bahndrehimpuls und Spin aufgebrochen wird.

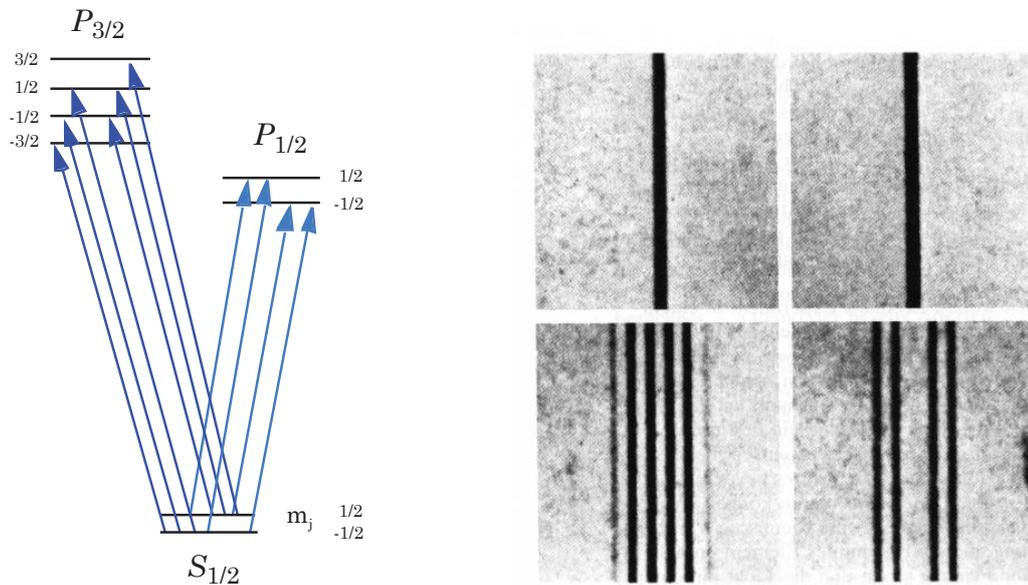


Abbildung 7.8: Zeeman-Aufspaltung der Natrium D-Linien (589.592 nm (D1) und 588.995 nm (D2)). Diese Linien werden beim Übergang des $3s$ -Elektrons von $S_{1/2}$ nach $P_{1/2}$ (jeweils rechts) bzw. $P_{3/2}$ (jeweils links) emittiert. (Aus: St. Weinberg, Teile des Unteilbaren, Spektrum der Wiss., Heidelberg, 1984)

8 Atome mit mehreren Elektronen

Wenn wir fortschreiten von einem Elektron zu mehreren Elektronen in einem Atom, werden sowohl die Schrödinger-Gleichung als auch deren Lösungen zunehmend kompliziert. Das einfachste Mehrelektronenatom ist das Heliumatom, das zwei Elektronen und eine Kernladung von $+2e$ besitzt.

Der Aufenthaltsort der beiden Elektronen kann durch zwei Sets von kartesischen Koordinaten angegeben werden: (x_1, y_1, z_1) und (x_2, y_2, z_2) . Die Wellenfunktion hängt von allen sechs Variablen ab: $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$. Das Quadrat der Wellenfunktion würde uns dann die Wahrscheinlichkeit angeben, das erste Elektron am Ort $\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ zu finden, während sich gleichzeitig das zweite Elektron am Ort $\vec{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ befindet. Der Potentialterm im zugehörigen Hamilton-Operator muss alle paarweisen Wechselwirkungen einschließen

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2}{|\vec{r}_1|} - \frac{2}{|\vec{r}_2|} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right), \quad (8.1)$$

wobei der letzte Term die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen berücksichtigt. Wir haben implizit angenommen, dass der Atomkern im Koordinatenursprung ruht.

Die Schrödinger-Gleichung wird damit so kompliziert, dass eine explizite Lösung nicht mehr möglich ist. Trotzdem erlauben moderne Computer die numerische Lösung der Gleichung mit sehr hoher Genauigkeit. Die vorhergesagten Eigenschaften für Helium sind in exzellenter Übereinstimmung mit den Experimenten. Ja, man glaubt heute sogar, dass vielfach die berechneten Energien für Atome mit mehreren Elektronen genauer sind als die experimentell bestimmten.

Die Gesamtenergie des Grundzustandes von He beträgt -79 eV. Dabei ist die Energie, die aufzubringen ist, um ein Elektron vom Atom zu trennen, 24.6 eV. Um dann noch das zweite Elektron zu entfernen, ist eine weitere Energie von 54.4 eV notwendig. Die letzte ergibt sich aus (Glg. 6.11) mit $Z = 2$. Die Bindungsenergie des zweiten Elektrons ist damit nicht einmal halb so groß. Die Gesamtenergie ist um 30 eV kleiner als sich im Bild zweier unabhängiger Elektronen ergibt, worin sich deutlich die gegenseitige Abstoßung der beiden Elektronen ausdrückt. Andererseits ist die Bindungsenergie des 2. Elektrons immer noch um 11 eV größer als die des Elektrons im Wasserstoffatom.

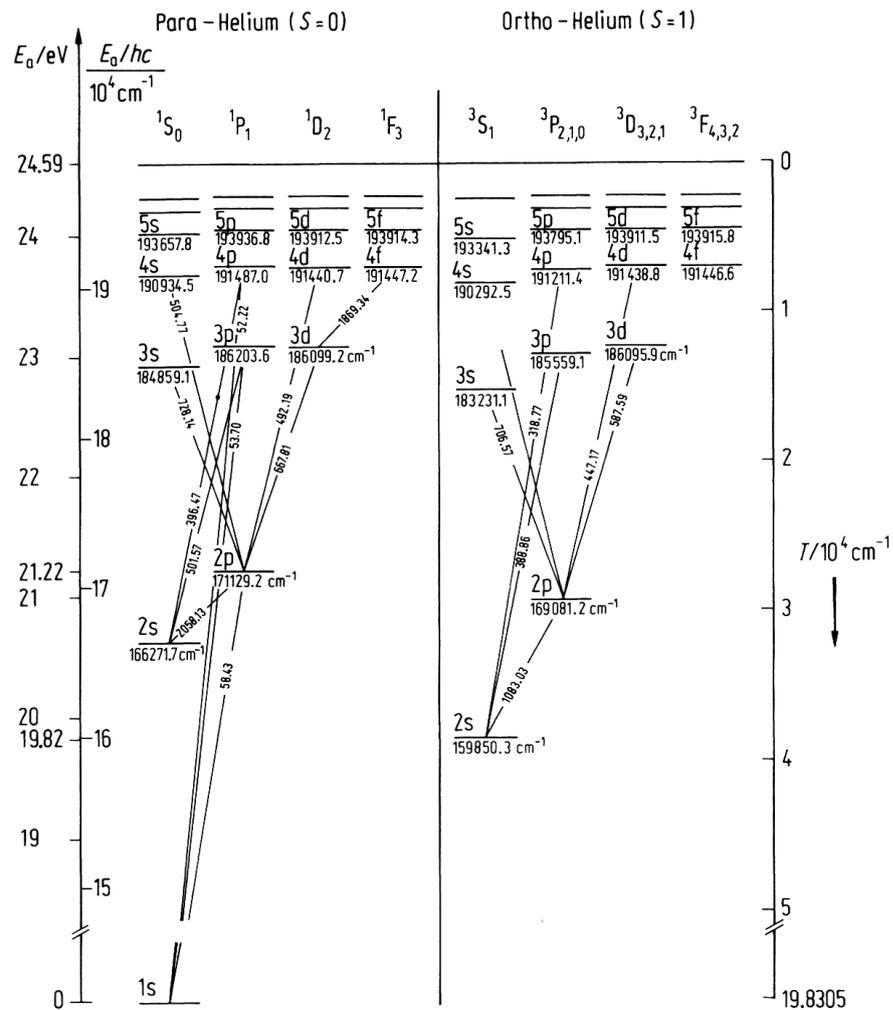


Abbildung 8.1: Niveau (Grotrian)-Diagramm für Helium. Links sind die Singlett- und rechts die Triplet-Niveaus zu sehen. Übergänge zwischen diesen beiden Systemen sind als elektrische Dipolübergänge verboten. Man beachte die unterbrochene y -Achse.

Das Zustandssystem der He-Atoms fällt in zwei Teile auseinander, die zu den Gesamtspins $S = 0$ bzw. $S = 1$, gehören, da zwischen diesen keine optischen (Dipol)übergänge erlaubt sind (Abb. 8.1). Der Grundzustand ist ein 1S_0 -Zustand mit beiden Elektronen in $1s$ -Orbital. Es gibt zwei Zustände mit der Elektronenkonfiguration $1s^12s^1$, die sich im Gesamtspin unterscheiden. Dies sind ein 1S_0 - und ein 3S_1 -Zustand. Befindet sich das angeregte Elektron in einem p -Orbital, so ergeben sich ein 1P_1 - sowie drei 3P_j -Zustände mit $j = 0, 1, 2$.

Obwohl die Übereinstimmung von Experiment und Theorie beeindruckend ist und die Gültigkeit der Schrödinger-Gleichung bestätigt, gibt es doch zwei negative Aspekte: (i) es ist schwierig die Vielelektronenwellenfunktion physikalisch zu interpretieren, (ii) die Berechnung der Lösungen wird rapide aufwendiger, wenn die Zahl der Elektronen zunimmt. Daher sind näherungsweise Lösungen entwickelt worden. Diese beruhen auf der Annahme, dass die Elektronenwolke um den Atomkern eine Überlagerung von einzelnen Orbitalen einzelner Elektronen ist. Es wird angenommen, ein Elektron habe eine bestimmte Orientierung des Spins und besetze ein Orbital mit einer zugehörigen Energie. Diese Orbitale seien denen des einzelnen Elektrons im Wasserstoffatom ähnlich. Die Winkelabhängigkeit sei identisch, so dass man einfach Quantenzahlen l und m mit dem Orbital assoziieren kann. Die radiale Verteilung weicht von der im Wasserstoffatom ab, aber man kann ihnen immer noch eine Hauptquantenzahl n zuordnen. Das Orbital mit der niedrigsten Energie wird als $1s$ -Orbital, das nächste s -Orbital mit $2s$, usw. bezeichnet. Auf diese Weise erhält jedes Elektron einen Satz von Quantenzahlen (n, l, m, m_s) , die es charakterisieren.

8.1 Das Pauli-Prinzip

Das **Pauli-Prinzip** (b. 25. Apr. 1900, Wien – d. 15. Dez. 1958, Zürich) besagt, dass nicht zwei Elektronen in einem Atom die gleichen Quantenzahlen haben können. Der Ursprung dieser Eigenschaft liegt in der physikalischen Symmetrie, die mit dem Spin von $s = 1/2$ verbunden ist. Solche Teilchen nennt man *Fermionen* (**Enrico Fermi**, b. 29. Sep. 1901, Rom – d. 28. Nov. 1954, Chicago). Im Gegensatz dazu stehen *Bosonen* (**Satyendra Nath Bose**, b. 1. Jan. 1894, Calcutta – d. 4. Feb. 1974, Calcutta), welche Teilchen mit ganzzahligem Spin sind.

Der Grund für das Pauliprinzip liegt in folgendem: Für ein System mit zwei Elektronen wollen wir ein Produkt von Einteilchenfunktionen betrachten

$$\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = \psi_\alpha(\vec{r}_1)\psi_\beta(\vec{r}_2) \times \sigma_1\sigma_2. \quad (8.2)$$

Diese bestehen aus einer Ortsfunktion, $\psi(\vec{r})$, und einer Spinfunktion, σ . Nun muss aber gelten, dass

$$|\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2)|^2 = |\psi(\vec{r}_2, s_2, \vec{r}_1, s_1)|^2, \quad (8.3)$$

wenn die Teilchen vertauscht werden. Daher muss die 2-Teilchen-Funktion eine der beiden folgenden Bedingungen erfüllen

$$\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = +\psi(\vec{r}_2, s_2, \vec{r}_1, s_1) \quad (8.4)$$

oder

$$\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = -\psi(\vec{r}_2, s_2, \vec{r}_1, s_1). \quad (8.5)$$

D.h. sie könnte symmetrisch oder anti-symmetrisch sein. Die Quantenelektrodynamik sagt, dass letzteres gilt.

Mehrteilchensysteme aus solchen mit halbzahligem Spin haben anti-symmetrische Ortswellenfunktionen, $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, da die Spinfunktion, $\sigma_1\sigma_2$, symmetrisch ist. Diese Teilchen werden *Fermionen* genannt.

Die Produktfunktionen, $\psi_\alpha(\vec{r}_1)\psi_\beta(\vec{r}_2)$, erfüllen diese Bedingung nicht. Aber die Linearkombination

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_\alpha(\vec{r}_1)\psi_\beta(\vec{r}_2) - \psi_\beta(\vec{r}_1)\psi_\alpha(\vec{r}_2)] \quad (8.6)$$

ist anti-symmetrisch, da hierfür $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$.

Eine Folge dieser Wahl ist, dass sich für den Fall, dass $\alpha = \beta$, ergibt, dass $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv 0$. Da dies nicht besonders sinnvoll ist, folgt, dass die beiden Elektronen nicht den gleichen (Einteilchen)-Quantenzustand einnehmen dürfen. Das ist der physikalische Hintergrund des Pauli-Prinzips.

Das Ergebnis lässt sich einfach für ein System mit beliebig vielen Teilchen verallgemeinern, z.B.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_3, \dots). \quad (8.7)$$

Immer wenn zwei Teilchen vertauscht werden, muss sich das Vorzeichen der Ortswellenfunktion ändern.

In einem Ensemble von Fermionen können zwei Teilchen niemals den gleichen Quantenzustand einnehmen. Ein anderer Weg, das gleiche auszudrücken, ist, festzuhalten, dass ein Orbital nur zwei Elektronen aufnehmen kann. Diese unterscheiden sich dann hinsichtlich der Projektionsquantenzahl des Spins, m_s . Die elektronische Struktur eines Vielelektronenatoms kann man daher erhalten, indem man die Orbitale der Energie nach anordnet und sie dann von unten an mit maximal zwei Elektronen füllt. Eine Gruppe von Orbitalen mit der gleichen Energie (z.B. die drei verschiedenen $2p$ -Orbitale) nennt man Schale.

Dieses Prinzip liegt dem Aufbau des Periodensystems zugrunde (Abb. 8.2). Zu beachten ist z.B. dass die $4s$ und $4p$ -Orbitale energetisch niedriger liegen als das $3d$ -Orbital

1s																	1s		
H																	He		
2s filling														2p filling					
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
3s filling														3p filling					
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
4s filling		3d filling										4p filling							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
		$3d^5 4s^1$																	
		$3d^{10} 4s^1$																	

Abbildung 8.2: Ein Teil des Periodensystems der Elemente.

und daher zuerst gefüllt werden. Der Grund dafür ist, dass die d -Orbitale eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei kleineren Abständen vom Kern haben (s. Abb. 6.8), wodurch die gegenseitige Abstoßung größer ist. Ähnliches gilt für die f -Orbitale. Wir müssen dabei aber beachten, dass die Energien der einzelnen Orbitale nicht fix sind, sondern mit der Gesamtzahl der Elektronen variieren und auch ihre Reihenfolge ändern können. Zwei Beispiele dafür sind Cr und Cu.

Interessant ist die Frage, wie die Elektronen auf die verschiedenen p -Orbitale verteilt werden. Zwei Elektronen in ein und demselben Orbital haben eine geringere Bindungsenergie als wenn diese auf zwei verschiedene Orbitale gleicher Energie aber unterschiedlicher Raumrichtung verteilt sind. Daher ist es energetisch günstiger, die beiden Elektronen auf zwei verschiedenen ausgerichteten p -Orbitale zu verteilen. Dies wird durch die *Hund'sche Regel* (Friedrich Hund, b. 4. Feb. 1896, Karlsruhe – d. 31. Mar. 1997, Göttingen) ausgedrückt.

Wenn zwei Elektronen zu Orbitalen gleicher Energie hinzugefügt werden, dann wird von jedem Orbital zuerst ein einzelnes Elektron aufgenommen. Zusätzlich, werden die Spins, sofern möglich, parallel ausgerichtet.

Das erklärt z.B., warum C-Atome wie auch O-Atome einen 3P -Grundzustand haben. Im ersten Fall müssen wir 2 Elektronen auf die drei möglichen p -Orbitale verteilen. Der Hund'schen Regel nach, müssen wir zwei verschiedene p -Orbitale einfach besetzen und die beiden Spins parallel ausrichten. Damit ergibt sich eine Gesamtspinzahlenzahl $S = 1$ für diesen Zustand. Dieser kann die Projektionen $m_S = -1, 0, +1$ annehmen, so dass wir einen Triplett-Zustand erhalten. Das O-Atom unterscheidet sich vom C-Atom nur durch ein doppelt besetztes p -Orbital. Wieder ist $S = 1$.

Es ist einer der großen Erfolge der Quantenmechanik, das Periodensystem der Elemente auf der Grundlage einer einzigen Gleichung erklären zu können.

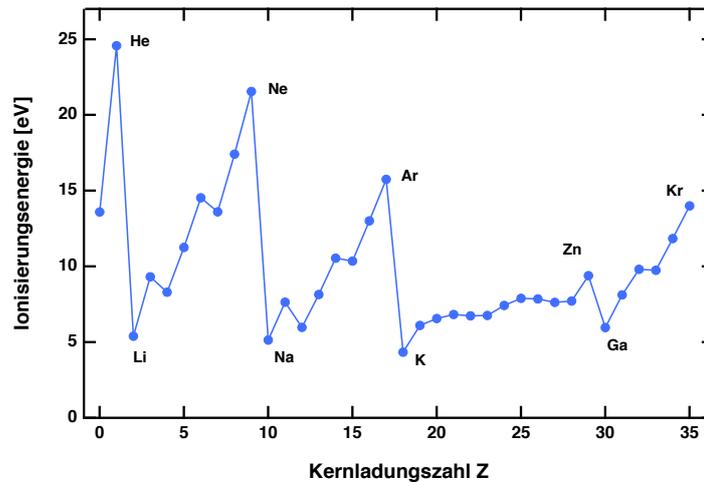


Abbildung 8.3: Ionisierungsenergien der Elemente.

8.2 Koopmans' Näherung

Wir haben oben diskutiert, dass wir den einzelnen Orbitalen jeweils eine Bindungsenergie zuordnen. Wir hatten aber auch gesagt, dass dies eine Näherung ist. Prüfen kann man dies, indem man die Energie misst, die benötigt wird, um ein Atom zu ionisieren. Absorbiert ein Atom ein Photon, so kann ein Elektron freigesetzt werden. Dies ist gerade der Photoeffekt, den wir ganz am Anfang diskutiert haben, aber auf atomarer Ebene. Hinterher hat das Elektron eine kinetische Energie von

$$E_{kin} = h\nu - E_{bind}. \quad (8.8)$$

Diese kann man messen, wobei zumeist eine He-Entladungslampe mit $h\nu = 21.22$ eV verwendet wird (s. Abb. 8.1). Dieses Verfahren wird viel genutzt, z.B. zur Elementbestimmung (Abb. 8.4) aber auch zur Charakterisierung von chemischen Bindungen und heißt dann *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA). Die minimale Energie um ein Elektron zu entfernen, die benötigt wird, nennt man *Ionisationsenergie*.

In unserem Bild von Orbitalen mit fester Bindungsenergie, wäre die Ionisationsenergie gerade die Bindungsenergie des Elektrons im letzten gefüllten Orbital. Diese Annahme nennt man *Koopmans'-Theorem* ([Tjalling Koopmans](#), 28. Aug. 1910, 's-Graveland, NL – - 26. Feb. 1985, New Haven, USA), obwohl es eigentlich eine Näherung ist. Nun kann man aber auch zuerst ein Elektron in einen angeregten Zustand versetzen, um das Atom dann in einem zweiten Schritt zu ionisieren. Eigentlich sollte dies energetisch keinen Unterschied machen. In der Praxis beobachtet man aber durchaus einen signifikanten Unterschied. Dies weist darauf hin, dass unser Bild von Einelektronen-Zuständen nicht ganz richtig ist. In der Wirklichkeit verändern sich die Energien aller Orbitale, wenn

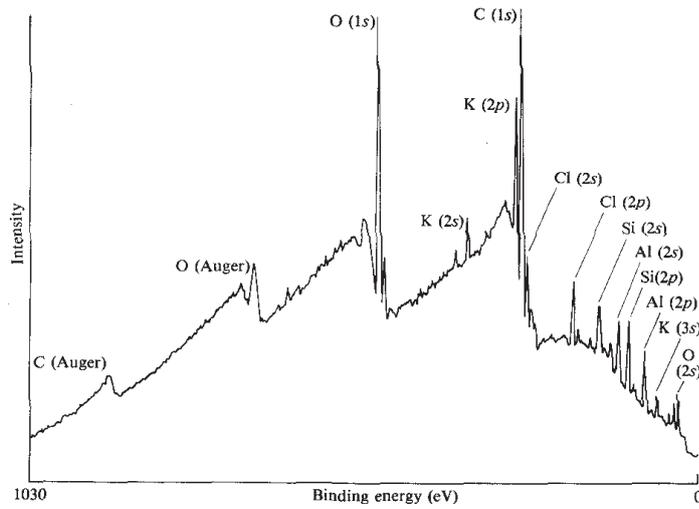


Abbildung 8.4: Photoelektronenspektrum von Mondgestein.

ich ein Elektron in ein anderes Orbital versetze. D.h. die restlichen Elektronen reorganisieren sich jedes Mal. Auffällig wird dieser Unterschied auch, wenn man Energien für negative Ionen mit angeregten Zuständen des neutralen Atoms vergleicht.

9 Wechselwirkung mit Licht

In den vorangegangenen Kapiteln haben wir schon verschiedentlich im Zusammenhang mit den betrachteten Energieeigenzuständen vom Spektrum gesprochen. Wie wir alle wissen, können Atome und Moleküle aus einem Quantenzustand unter Aufnahme oder Abgabe eines Photons in einen anderen übergehen. Nur wissen wir bislang nicht, wie wir dies im Rahmen unserer Quantentheorie behandeln sollen.

9.1 Zeitabhängige Störungstheorie

Bei der Betrachtung der Energieeigenzustände sind wir von der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (9.1)$$

ausgegangen. Wir hatten diese unter der Voraussetzung erhalten, dass wir stationäre Zustände betrachten wollen. Von Photonen und Übergängen zwischen Zuständen war dabei nicht die Rede. D.h. wir werden auf die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \mathcal{H}\psi \quad (9.2)$$

zurückgehen müssen, wobei wir dies aber auf eine Art und Weise tun wollen, bei der wir weiterhin unser Wissen, das wir mit Hilfe der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung über die Eigenzustände erhalten haben, nutzen können.

Wir erinnern uns, dass Licht eine Form elektromagnetischer Strahlung ist (Abb. 9.1). D.h. am Ort des Atoms oder Moleküls wirkt ein zeitlich oszillierendes elektromagnetisches Feld. Wir können dies durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} \vec{E}(t) &= \vec{E}_0 \cos \omega t \\ \vec{H}(t) &= \vec{H}_0 \cos \omega t \end{aligned} \quad (9.3)$$

beschreiben, wobei E_0 und H_0 die Amplitudenvektoren des elektrischen bzw. magnetischen Feldes sind. Die \vec{E} - und \vec{H} -Feldvektoren stehen senkrecht aufeinander, und schwingen in Phase. Wir müssen uns nun überlegen, wie dieses Feld mit dem Atom bzw. Molekül wechselwirkt. Wir hatten oben (7.1) gesehen, wie ein statisches Feld mit

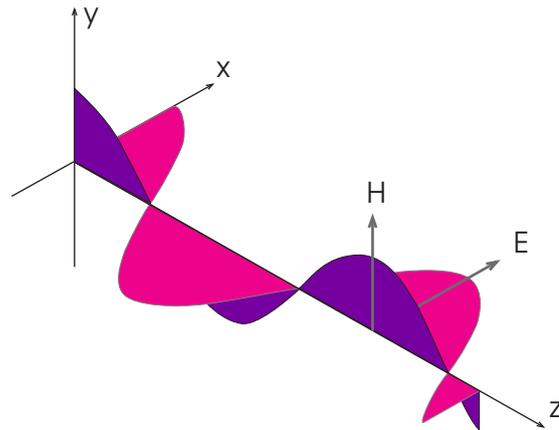


Abbildung 9.1: Eine sich fortplanzende elektromagnetische Welle.

einem Atom wechselwirkt. Ähnliches wird auch hier passieren, nur dass diesmal die Wechselwirkungsenergie mit der Zeit variiert. Diese Annahme sollte zumindest solange berechtigt sein, wie die Wellenlänge des Lichtes (Abb. 9.2) größer ist als die Ausdehnung des Atoms bzw. Moleküls und die Feldstärke nicht zu groß ist. Die dominante Wechselwirkung ist die mit dem elektrischen Dipolmoment des Atoms bzw. Moleküls.

Klassisch ergibt sich daraus eine Energie

$$\begin{aligned}
 V(t) &= \vec{\mu} \vec{E}(t) \\
 &= \vec{\mu} \vec{E}_0 \cos \omega t,
 \end{aligned}
 \tag{9.4}$$

wobei das Dipolmoment, $\vec{\mu}$, gegeben ist durch eine Summe über alle geladenen Teilchen

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i.
 \tag{9.5}$$

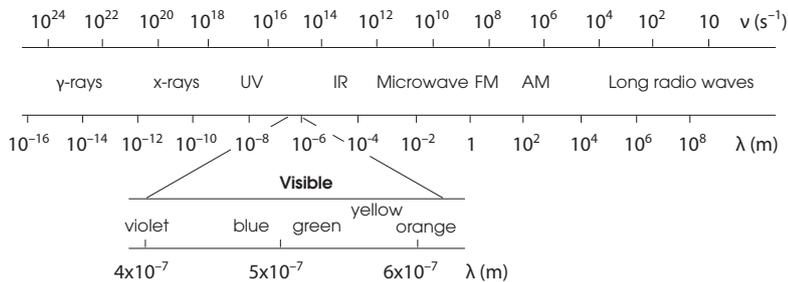


Abbildung 9.2: Frequenzspektrum elektromagnetischer Strahlung.

Quantenmechanisch müssen wir das Dipolmoment anhand der Wellenfunktion berechnen

$$\vec{\mu} = \int \psi^* \sum_i q_i \vec{r}_i \psi \, d\tau, \quad (9.6)$$

wobei wir über die Ortskoordinaten aller Teilchen integrieren, d.h. $d\tau = d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$, und jeweils das Vorzeichen der Ladung beachten. Die Wechselwirkungsenergie ergibt sich dann wie in der klassischen Welt als

$$\begin{aligned} V &= \vec{E} \vec{\mu} \\ &= \vec{E} \int \psi^* \sum_i q_i \vec{r}_i \psi \, d\tau. \end{aligned} \quad (9.7)$$

D.h. wir können $\mathcal{H}_S = \vec{E} \sum_i q_i \vec{r}_i$ als den entsprechenden Energieoperator für Feld-Dipol-Wechselwirkung auffassen und die Summe selbst als *Dipoloperator*, $\hat{\mu}$.

Wir müssen später beachten, dass $\vec{\mu}$ und \vec{E} Vektoren sind, aber für den Augenblick vernachlässigen wir dies. \mathcal{H}_S müssen wir zusätzlich in den Hamilton-Operator aufnehmen, so dass sich ergibt

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_S(t), \quad (9.8)$$

wobei \mathcal{H}_0 der Hamilton-Operator des Systems ohne Wechselwirkung mit der Strahlung ist. Wir können diesen sodann in die Schrödinger-Gleichung einsetzen und erhalten

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_S(t)) \psi. \quad (9.9)$$

So recht wissen wir nicht, wie wir diese Gleichung lösen sollen. Die Mathematiker haben aber einen Trick, dem die Voraussetzungen zugrunde liegen, dass wir die Lösungen für den Fall ohne Feld kennen und dass die "Störung" durch das Feld nicht zu groß ist. Gewissermaßen nehmen wir an, dass in nullter Näherung die Lösungen von Glg. 9.9 die Lösungen des ungestörten Systems sind und dass wir von diesen ausgehend korrigierte Lösungen berechnen können. Die erste Annahme ist berechtigt, da ja für den Fall eines verschwindend kleinen Feldes die Lösungen in die des feldfreien Falles übergehen müssen. Die zweite bewährt sich, solange die Störung nicht zu groß wird. Man nennt das Verfahren *zeitabhängige Störungsrechnung*.

Wir gehen so vor: Es seien E_n und φ_n die Energieeigenwerte und -funktionen der zum ungestörten System gehörigen zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung. n sei die oder der Satz zugehöriger Quantenzahlen. Die E_n sind von der Zeit unabhängig und für die φ_n gilt

$$\varphi_n(t) = e^{-iE_n/\hbar t} \varphi_n(t=0), \quad (9.10)$$

d.h. die Zeitabhängigkeit besteht nur in einem Phasenfaktor. Da ja die Eigenfunktionen φ_n eine vollständige Basis bilden, muss sich die gesuchte Lösung von (9.9) als Überlagerung von ungestörten Wellenfunktionen in der Form

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) \varphi_n \quad (9.11)$$

darstellen lassen, wobei allerdings die Koeffizienten $c_n(t)$ explizit von der Zeit abhängen. Nun kommt es darauf an, diese zu bestimmen. Dafür setzen wir diesen Ansatz in die Schrödinger-Glg. (9.9) ein und erhalten

$$i\hbar \sum_n \dot{c}_n \varphi_n + \sum_n c_n E_n \varphi_n = \sum_n c_n \mathcal{H}_0 \varphi_n + \sum_n c_n \mathcal{H}_S \varphi_n. \quad (9.12)$$

Der zweite Term auf der linken Seite und der erste auf der rechten sind gleich. Um weiter zu kommen, multiplizieren wir die restliche Gleichung auf beiden Seiten mit ψ_m^* und integrieren über alle Koordinaten. Dies können sowohl Elektronen- als auch Kernkoordinaten sein. Auf der linken Seite fallen alle Terme mit $m \neq n$ weg, da gilt

$$\int \varphi_m^* \varphi_n \, d\tau = \delta_{mn}. \quad (9.13)$$

Wir erhalten damit einen Satz von Gleichungen - für jedes m eine - der Form

$$\dot{c}_m = \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n(t) \int \varphi_m^* \mathcal{H}_S \varphi_n \, d\tau. \quad (9.14)$$

Offensichtlich sind die Terme

$$H_{mn}^S = \int \varphi_m^* \mathcal{H}_S \varphi_n \, d\tau \quad (9.15)$$

von besonderem Interesse. Sie bilden eine Matrix. Wir sollten betonen, dass wir bislang keine Näherung eingeführt haben. Die Lösung des Gleichungssystems (9.14) ist vollständig gleichbedeutend mit der Lösung der ursprünglichen Gleichung (9.9) und leider auch zumeist gleich schwierig. Die Matrixelemente sind dabei noch einfach zu berechnen.

Zur Vereinfachung betrachten wir eine Situation, in der das System sich zur Zeit $t = 0$ im ungestörten Zustand φ_k befindet; also $\psi(t = 0) = \varphi_k$. Damit gilt als Anfangsbedingung für die Koeffizienten

$$c_n(t = 0) = \delta_{nk}. \quad (9.16)$$

Nun nehmen wir an, dass die Störung klein ist. Für nicht zu große Zeiten sollten dann die Koeffizienten $c_n(t)$ nur wenig von ihren Anfangswerten (9.16) abweichen. Wir setzen daher für alle Zeiten diese Anfangswerte in (9.14) ein. Damit gelangen wir zu dem viel einfacheren Satz von Gleichungen

$$\dot{c}_m = \frac{1}{i\hbar} H_{mk}^S. \quad (9.17)$$

Integrieren wir auf beiden Seiten über die Zeit, so erhalten wir für die zeitliche Entwicklung

$$c_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H_{mk}^S dt' + \delta_{mk}, \quad (9.18)$$

wobei der letzte Term die Anfangsbedingung (9.16) berücksichtigt und bestimmt, ob wir von 1 oder 0 aus starten.

Wir müssen bedenken, dass die Wellenfunktionen in Glg. 9.15 nur mit ihrem Phasenfaktor von der Zeit abhängen. Wir können daher schreiben

$$H_{mk}^S = e^{i\omega_{mk}t} \cos \omega t H_{mk}^S(t=0), \quad (9.19)$$

wobei wir die Abkürzungen

$$\omega_{mk} = \frac{1}{\hbar}(E_m - E_k) \quad (9.20)$$

und

$$H_{mk}^S(t=0) = \int \varphi_m^*(t=0) \mathcal{H}_S \varphi_k(t=0) d\tau \quad (9.21)$$

verwandt haben. ω war die Kreisfrequenz des Lichts, \mathcal{H}_S die Amplitude der periodischen Störung. Wir haben damit die zeitliche Abhängigkeit von den räumlichen Eigenschaften der Wellenfunktionen getrennt

$$c_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{mk}t'} \cos \omega t' dt' \int \varphi_m^*(t=0) \mathcal{H}_S \varphi_k(t=0) d\tau + \delta_{mk}. \quad (9.22)$$

Das Integral über den zeitabhängigen Faktor

$$\int_0^t e^{i\omega_{mk}t'} \cos \omega t' dt' \quad (9.23)$$

wird nur dann signifikant sein, wenn $\omega_{mk} \approx \omega$. Ansonsten ergibt sich ein schnell oszillierender Integrand, dessen Integral über die Zeit gegen Null geht. D.h. die Energiedifferenz zwischen den Zuständen ($E_m - E_k$) muss mit der Energie eines Photons ($\hbar\omega$) im Teilchenbild der elektromagnetischen Welle übereinstimmen, ansonsten wird keine Population zwischen den Zuständen k und m überführt. Das ist die *Resonanzbedingung*.

Der zweite Faktor, das *Übergangsmatrixelement*, $H_{mk}^S(t=0)$ hat nur mit den räumlichen Eigenschaften der Wellenfunktion zu tun. Er muss ebenfalls ungleich Null sein, damit

der Übergang stattfinden kann. Seine Größe bestimmt, wie effektiv wir den Übergang anregen können.

Ein genaues Maß dafür, wie stark der Zustand $m \neq k$ zum Zeitpunkt t angeregt sein wird, ist das Quadrat der Wahrscheinlichkeitsamplitude, $|c_m(t)|^2$. Wir können nicht vorhersagen, wann ein einzelnes Atom oder Molekül von einem Zustand in den anderen übergehen wird. Wir können aber die Wahrscheinlichkeit pro Zeitintervall angeben. Für ein Ensemble bedeutet dies, dass wir die Zahl der Übergänge pro Zeitintervall

$$w_{mk} = \frac{d}{dt} |c_m(t)|^2 \quad (9.24)$$

kennen.

Berücksichtigen wir weiter, dass wir davon ausgehen, dass wir den Ausgangszustand nicht entvölkern, dann erhalten wir

$$w_{mk} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\hbar\omega_{mk} - \hbar\omega) |H_{mk}^S(t=0)|^2. \quad (9.25)$$

Diese Gleichung ist als *Fermi's Goldene Regel* bekannt. Dies ist die Größe, die wir in der Spektroskopie proben, wenn wir z.B. die Absorption eines Lichtstrahls in einer Probenküvette messen.

Eine genauere mathematische Betrachtung führt auf eine *Lorentzkurve* ([Hendrik A. Lorentz](#), b. 18. Juli 1853, Arnhem, NL – 4. Feb. 1928, Haarlem, NL) (Abb. 9.3)

$$I(\omega) = \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_{mk})^2 + (\gamma/2)^2} \quad (9.26)$$

für die Abhängigkeit der Anregungsgeschwindigkeit von ω . Dieses Profil hat ihr Maximum bei $\omega - \omega_{mk} = 0$, wobei γ die volle Halbwertsbreite ist. Wir werden unten diskutieren, dass diese Größe umgekehrt proportional zur Lebensdauer des angeregten Zustandes ist.

9.2 Auswahlregeln

Die Betrachtung des Ausdrucks

$$H_{mn}^S(t=0) = \int \varphi_m^* \mathcal{H}_S \varphi_n \, d\tau \quad (9.27)$$

führt zu einigen wichtigen Regeln darüber, zwischen welchen Zuständen Übergänge durch Licht induziert werden können. Diese nennt man *Auswahlregeln*. Wir setzen für \mathcal{H}_S wieder den Ausdruck für die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld ein

$$H_{mn}^S(t=0) = \int \varphi_m^* \vec{E} \sum_i q_i \vec{r}_i \varphi_n \, d\tau. \quad (9.28)$$

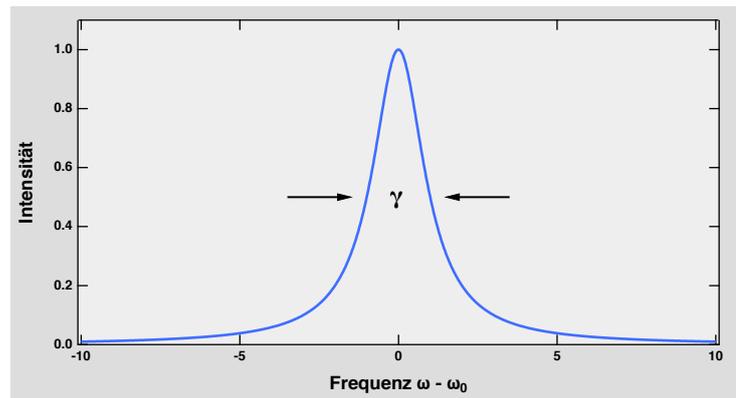


Abbildung 9.3: Lorentz-Profil mit der Halbwertsbreite (FWHM) γ .

wobei wir die Angabe der Zeit $t = 0$ weggelassen haben und die zeitunabhängigen Wellenfunktionen betrachten, da wir t_0 beliebig wählen können. Wir können \vec{E} vor das Integral ziehen, so dass wir finden, dass die

$$\vec{M}_{mn} = \int \varphi_m^* q \sum_i \vec{r}_i \varphi_n d\tau, \quad (9.29)$$

die entscheidenden Größen sind.

Für ein System, das durch eine Wellenfunktion ψ beschrieben wird, ergibt sich das Dipolmoment aus Glg. 9.6. In Glg. 9.29 sind φ_m und φ_n aber gegenüber (9.6) nun zwei verschiedene Zustände. Trotzdem ist die Form des Integrals ähnlich zu einem Dipolmoment. Man bezeichnet daher die \vec{M}_{mn} als *Übergangsdipolmomente*. Sie bestimmen, ob und wie stark der Übergang bei Anregung mit Licht der richtigen Frequenz anregbar ist. m und n bezeichnen beliebige Zustände des Systems. Die \vec{M}_{mn} sind daher Elemente einer Matrix, die alle denkbaren Übergänge verknüpft. Die Elemente sind Vektoren, d.h. in ihnen ist Richtungsinformation enthalten.

Ist ein Element Null, so ist dieser Übergang *verboten*. Dies ist immer dann der Fall, wenn der Integrand ungerade ist. Da die Funktion $e^{i\vec{r}}$ ungerade ist, ist dies immer dann der Fall, wenn beide Wellenfunktionen gleichzeitig gerade oder ungerade sind.

9.2.1 Rotation

Betrachten wir einen reinen Rotationsübergang, so stellen die Wellenfunktionen φ_n und φ_m verschiedene Rotationszustände bei gleichem elektronischen und Vibrationszustand dar. Dann ist deren Abhängigkeit von den Koordinaten der Elektronen und Protonen \mathbf{r}

Tabelle 9.1: Permanente und Übergangsdipolmomente (für $v = 0 \rightarrow 1$) einiger zweiatomige Moleküle. (1 Debye = $3.336 \cdot 10^{-30}$ C m)

	μ_0 [10^{-30} C m]	μ_{01} [10^{-30} C m]
CO	0.37	0.33
HF	6.09	0.34
HCl	3.70	0.24
AgCl	19.0	
BaS	35.4	

im Molekülsystem identisch,

$$\int \varphi_m^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \varphi_n \, d\tau = \int \varphi_{rot,m}^* \varphi_{rot,n} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\phi \int \varphi_{el,m}^* \varphi_{vib,m}^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \varphi_{el,m} \varphi_{vib,m} \, d\mathbf{r}. \quad (9.30)$$

Das 2. Integral auf der rechten Seite ist gerade das Dipolmoment, so dass

$$= \vec{\mu} \int \varphi_{rot,m}^* \varphi_{rot,n} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\phi. \quad (9.31)$$

Die Folge ist, dass homonukleare Moleküle wie H_2 oder N_2 , aber auch symmetrische, lineare wie CO_2 kein (reines) Rotationsspektrum zeigen.

Wir sehen auch, dass das Dipolmoment in seiner Richtung mit dem elektrischen Feld übereinstimmen muss, um maximale Anregungsgeschwindigkeit zu ergeben. Stehen Sie senkrecht aufeinander, so kann das Molekül nicht angeregt werden. Daraus ergibt sich, dass polarisiertes Licht nur Moleküle mit bestimmter räumlicher Ausrichtung anregen kann.

9.2.2 Vibration

Für die Diskussion eine Vibrationsanregung betrachten wir das Problem für ein zweiatomiges Molekül und vertrauen darauf, dass sich das Ergebnis verallgemeinern lässt. Wie wir später sehen werden, können wir auch die Schwingung mehratomiger Moleküle als Bewegung entlang einer einzigen verallgemeinerten Koordinate q betrachten. Für die Wellenfunktionen verwenden wir Glg. 5.43. Damit erhalten wir

$$\int \varphi_m^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \varphi_n \, d\tau = \int \chi_m(\boldsymbol{\xi}; r) \frac{F_{v_m}^*}{r} \varphi_{rot,m}^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \chi_m(\boldsymbol{\xi}; r) \frac{F_{v_n}}{r} \varphi_{rot,n} \, d\boldsymbol{\xi} \, r^2 \, dr \, \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\phi \quad (9.32)$$

wobei der Vektor $\boldsymbol{\xi}$ die Orte aller geladenen Teilchen im Moleküle bei einer gegebenen Bindungslänge r beschreibt.

$$\vec{\mu}(r) = \int \chi_m(\boldsymbol{\xi}; r) \hat{\boldsymbol{\mu}} \chi_m(\boldsymbol{\xi}; r) \, d\boldsymbol{\xi} \quad (9.33)$$

ist das Dipolmoment des Moleküls bei dieser Bindungslänge. Fragen wir nun nach die Anregungsstärke für Licht mit der Polarization entlang des Einheitsvektors \vec{e} , so erhalten wir

$$\int \varphi_m^* \hat{\mu} \varphi_n \, d\tau \cdot \vec{e} = \int F_{v_m}^* \varphi_{rot,m}^* \vec{\mu}(r) \cdot \vec{e} F_{v_n} \varphi_{rot,n} \, dr \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\phi, \quad (9.34)$$

wobei ϑ als Polarwinkel zwischen der Molekülachse und der Polarisationsrichtung zu wählen ist, so dass

$$\vec{\mu}(r) \cdot \vec{e} = \mu(r) \cos \vartheta. \quad (9.35)$$

Damit sind wir dann bei

$$\int \varphi_m^* \hat{\mu} \varphi_n \, d\tau \cdot \mathbf{e} = \int \varphi_{rot,m}^* \cos \vartheta \varphi_{rot,n} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\phi \times \int F_{v_m}^* \mu(r) F_{v_n} \, dr. \quad (9.36)$$

Das erste Integral hat nur mit der Rotationsbewegung zu tun und gibt uns einen Gewichtungsfaktor, der auch Null sein kann. Das zweite Integral hängt nur von den betrachteten Vibratonständen ab.

Entwickeln wir das Dipolmoment um den Gleichgewichtsabstand, r_e , herum als Taylor-Reihe ($\mu(r) = \mu(r_e) + \frac{\partial \mu}{\partial r}(r - r_e) + \dots$), so erhalten wir für das zweite Integral

$$r_{v_m \rightarrow v_n} = \mu(r_e) \int F_{v_m}^* F_{v_n} \, dr + \left. \frac{\partial \mu}{\partial r} \right|_{r=r_e} \int F_{v_m}^* (r - r_e) F_{v_n} \, dr, \quad (9.37)$$

wenn wir nur die ersten beiden Terme berücksichtigen. Der erste Summand ist aufgrund der Orthogonalität immer Null.

D.h. auch, wenn sich das Dipolmoment bei der Vibrationsbewegung nicht ändert, wird dieser Ausdruck gleich Null. Homonukleare Moleküle haben daher auch kein Vibrationsspektrum. Bei einem Molekül wie CO_2 hängt es von der Schwingungsmode ab (Abb. 9.4). Die symmetrische Streckschwingung ist IR-inaktiv, wohingegen die antisymmetrische Streckschwingung und die Biegeschwingung IR-aktiv sind, da das Molekül in diesen Fällen transient ein Dipolmoment hat. Damit meinen wir, dass das Molekül ein Dipolmoment hat, wenn die Atome aufgrund der Schwingungsbewegung aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt sind.

Nun können wir auch erklären, warum für die Übergänge in einem harmonischen Oszillator die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ gilt. Die Wellenfunktionen waren mathematisch Produkte aus einer Gauß-Funktion und einem Hermite'schem Polynom. Für letztere gilt eine Rekursionsformel der Form

$$H_i(x) = a_i x H_{i-1}(x) + b_i H_{i-2}(x). \quad (9.38)$$

Den Gauß-Faktor brauchen wir nicht weiter zu betrachten, da er gerade ist. Damit erhalten wir, wenn wir $v = i - 1$ setzen

$$\begin{aligned} \int \psi_{v'}^* e\vec{r} \psi_v \, d\mathbf{r} &= \int H_{v'}^*(r) e r H_v(r) \, dr \\ &= e \int H_{v'}^*(r) [a H_{v+1}(r) + b H_{v-1}(r)] \, dr \\ &= e a \int H_{v'}^*(r) H_{v+1}(r) \, dr + e b \int H_{v'}^*(r) H_{v-1}(r) \, dr. \end{aligned} \quad (9.39)$$

Da die H_ν orthogonale Funktionen sind mit

$$\int H_{v'}^*(r) H_v(r) \, dr = \delta_{v'v}, \quad (9.40)$$

folgt, dass 9.39 nur von Null verschieden ist, wenn entweder $v' = v + 1$ oder $v' = v - 1$.

9.2.3 Elektronische Übergänge

Im Falle elektronischer Übergänge müssen wir das Integral über die elektronischen Koordinaten, d.h. die Aufenthaltsorte der Elektronen ausführen. Daraus ergibt sich, dass Übergänge zwischen Zuständen gleicher Symmetrie nicht möglich sind. Z.B., wenn $\varphi_{el,n}$ und $\varphi_{el,m}$ beide s -Wellenfunktionen sind, dann ist das Integral

$$\int \varphi_{el,m}^* e\vec{r} \varphi_{el,n} \, d\mathbf{r} \quad (9.41)$$

identisch Null, da sich aufgrund der Kugelsymmetrie beider Zustände die Beiträge für \mathbf{r} ungleichen Vorzeichens gegenseitig aufheben. Dagegen sind die Übergänge von z.B. $s \rightarrow p$ erlaubt.

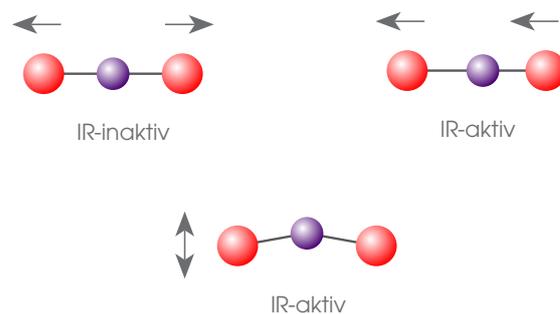


Abbildung 9.4: Schwingungsmoden des CO₂-Moleküls.

Wenn wir Moleküle betrachten, ist es für elektronische Übergänge unerheblich, ob das Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzt oder nicht.

Betrachten wir den Übergang zwischen zwei Zuständen eines H-Atoms näher. Nach (6.13) sind dessen Wellenfunktionen gegeben durch

$$\psi = R_{nl}(r) \Theta_l^m(\vartheta) e^{im\varphi}. \quad (9.42)$$

Betrachten wir hier den Fall linear polarisierten Lichts. Wir können dann die Feldrichtung mit der z-Achse identifizieren, so dass $z = r \cos \vartheta$. Das Matrixelement ist dann

$$\begin{aligned} \langle M_{ik} \rangle_z &= \int \psi_i^* z \psi_k \, d\tau = \int_0^\infty R_{n_i l_i}(r) R_{n_k l_k}(r) r^3 \, dr \\ &\quad \times \int_0^\pi \Theta_{l_i}^{m_i}(\vartheta) \Theta_{l_k}^{m_k}(\vartheta) \sin \vartheta \cos \vartheta \, d\vartheta \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\varphi} \, d\varphi. \end{aligned} \quad (9.43)$$

Diese Gleichung hat wichtige Konsequenzen. $\langle M_{ik} \rangle_z$ ist nur dann ungleich Null, wenn alle drei Integrale von Null verschieden sind. Das Integral über φ ist immer Null, sofern nicht $m_k = m_i$. Daher folgt die wichtige Auswahlregel für linear polarisiertes Licht, dass

$$\Delta m = m_k - m_i = 0. \quad (9.44)$$

In einer analogen Betrachtung für zirkular polarisiertes Licht, wird daraus

$$\Delta m = m_k - m_i = \pm 1, \quad (9.45)$$

je nachdem, ob wir links- bzw. rechtszirkularpolarisiertes Licht betrachten.

9.2.4 Drehimpulserhaltung

Aber auch wenn diese Bedingung erfüllt ist, kann das zweite Integral, wenn es Null ist, dazu führen, dass der Übergang nicht stattfinden kann. Eine längere Rechnung zeigt, dass

$$\int_0^\pi \Theta_{l_i}^{m_i}(\vartheta) \Theta_{l_k}^{m_k}(\vartheta) \sin \vartheta \cos \vartheta \, d\vartheta \quad (9.46)$$

nur dann von Null verschieden ist, wenn $l_i - l_k = \pm 1$. Damit ergibt sich die Auswahlregel

$$\Delta l = l_k - l_i = \pm 1, \quad (9.47)$$

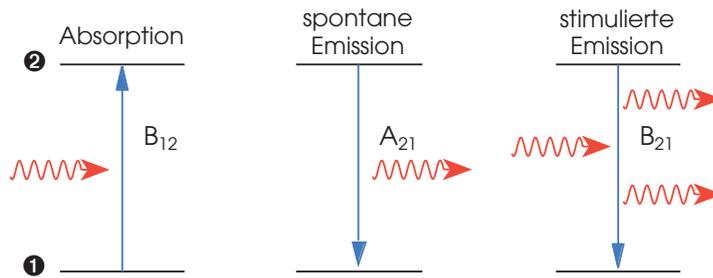


Abbildung 9.5: Absorption, spontane und stimulierte Emission.

Man kann diese Auswahlregel als eine Konsequenz der Tatsache betrachten, dass das Photon ein Teilchen mit Eigendrehimpuls (= Spin) 1 ist. Da der Gesamtdrehimpuls erhalten bleiben muss, ergibt sich, dass sich Anfangs- und Endzustand des Moleküls im Gesamtdrehimpuls um 1 unterscheiden müssen. Wir können dies durch eine Änderung des Rotationsdrehimpulses oder des Bahndrehimpulses der Elektronen erreichen. Das steht im Einklang damit, dass wir keine $s \rightarrow s$ -, wohl aber $s \rightarrow p$ -Übergänge beobachten könnten. Es schließt aber $s \rightarrow f$ -Übergänge etc. aus, obwohl diese aufgrund der Parität der Wellenfunktionen erlaubt wären.

Der Eigendrehimpuls des Photons ist auch der Grund, warum im Rotationsspektrum nur Linien mit $\Delta J = \pm 1$ auftreten (vergl. S. 70). Nur wenn wir den Drehimpuls woanders, z.B. im Elektronensystem unterbringen können, sind auch Übergänge mit $\Delta J = 0$ erlaubt.

9.3 Absorption, Emission und stimulierte Emission

Für die Wechselwirkung mit Licht müssen wir drei Prozesse berücksichtigen: die Absorption, die spontane und die stimulierte Emission (Abb. 9.5). Wir wollen uns im Folgenden auf ein System mit zwei Zuständen beschränken. Der erste und letzte Prozess entstehen durch die Wechselwirkung mit einem Strahlungsfeld, wie gerade diskutiert. Für den mittleren Prozess bedarf es einer komplizierteren Theorie, die wir hier nicht diskutieren wollen. Stattdessen wollen wir die zugehörige Übergangswahrscheinlichkeit aus Gleichgewichtsargumenten ableiten.

Albert Einstein (1905) hatte die stimulierte Emission bei der Behandlung der Strahlung des schwarzen Körpers gefordert. Aufgrund der Betrachtung im vorherigen Abschnitt erscheint sie hier ganz natürlich. Es ist einfach eine Folge der freiwählbaren Anfangsbedingungen. Intuitiv sind wir aber besser mit der Absorption und spontanen Emission vertraut.

Wir führen für die Übergangswahrscheinlichkeiten die Größen A_{ij} , soweit es sich um

spontane Prozesse handelt, und B_{ik} , soweit es sich um induzierte Übergänge handelt, ein. Man nennt diese *Einstein-Koeffizienten*. Die B_{ik} sind bis auf Vorfaktoren mit den oben betrachteten $|M_{mn}|^2$ identisch. Wir finden daher für die Zahl der Übergänge pro Zeiteinheit vom Zustand 1 nach 2 und die Zahl der Übergänge von 2 nach 1:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dN_1}{dt} \right|_{1 \rightarrow 2} &= -N_1 \rho_\nu B_{12} \\ \left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{2 \rightarrow 1} &= -N_2 (\rho_\nu B_{21} + A_{21}), \end{aligned}$$

wobei ρ_ν die spektrale Strahlungsdichte bezeichnen soll, d.h. die Strahlungsenergie pro Frequenzintervall und Volumen. N_1 und N_2 sind die Besetzungszahlen der Zustände. Im Gleichgewicht muss gelten, dass

$$\left. \frac{dN_1}{dt} \right|_{1 \rightarrow 2} = \left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{2 \rightarrow 1}. \quad (9.48)$$

Daraus folgt

$$N_1 \rho_\nu B_{12} = N_2 (\rho_\nu B_{21} + A_{21}). \quad (9.49)$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt aber auch die Boltzmann-Beziehung

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta E/k_B T}. \quad (9.50)$$

Durch Anwendung der Beziehung $\Delta E = h\nu$ ergibt sich

$$\rho_\nu B_{12} = (\rho_\nu B_{21} + A_{21}) e^{-h\nu/k_B T}. \quad (9.51)$$

Durch Umsortieren der Terme und Erweitern mit $\exp[h\nu/k_B T]/B_{12}$ erhalten wir

$$\rho_\nu = \frac{A_{21}/B_{12}}{e^{h\nu/k_B T} - B_{21}/B_{12}}. \quad (9.52)$$

Aus der Betrachtung in Kap. 9.1 ergibt sich, dass $B_{21} = B_{12}$, so dass folgt

$$\rho_\nu = \frac{A_{21}/B_{12}}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (9.53)$$

Vergleichen wir dies mit der Planck'schen Strahlungsformel

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}, \quad (9.54)$$

so können wir schließen, dass

$$\frac{A_{21}}{B_{12}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}. \quad (9.55)$$

Tabelle 9.2: Strahlungs-Lebensdauern einiger Übergangsprozesse.

	λ [nm]	τ
H, L_α ($2p \rightarrow 1s$)	121.5	2.13 ns
H, H_α ($3p \rightarrow 2s$)	656.3	22.7 ns
H, P_α ($4p \rightarrow 3s$)	1 875.1	111.3 ns
Na, D-Line (${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$)	589.0	16.2 ns
K, D-Line (${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$)	770.1	26.4 ns
Cs, D-Line (${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$)	852.3	30.4 ns
He ($2^3P_{0,1,2} \rightarrow 2^3S_1$)	1 083	98 ns
He ($2^1S_0 \rightarrow 1^1S_0$)	$2 \times \sim 120$	20 ms
He ($2^3S_1 \rightarrow 1^1S_0$), magn. Dipol	1 557	8×10^3 s
CO ($v = 1 \rightarrow v = 0$)	4 662	33 ms
CO ($v = 0, J = 11 \rightarrow J = 10$)	237×10^3	7.5×10^3 s
CO ($v = 0, J = 1 \rightarrow J = 0$)	2.6×10^6	14×10^6 s

Wir entnehmen daraus, dass die Übergangswahrscheinlichkeit für die spontanen Prozesse zu derjenigen für die induzierten Prozesse in einem Verhältnis steht, das durch ν^3 bestimmt wird. Mit zunehmender Frequenz nimmt die Wahrscheinlichkeit für die spontanen Prozesse relativ zu derjenigen für induzierte Prozesse rapide zu. Dies hat weitreichende Folgen, die wir ohne Kenntnis der Matrixelemente diskutieren können.

Wenn wir den Fall ohne Strahlungsfeld betrachten, also nur spontane Prozesse zulassen, dann ist die Entwicklung des System gegeben durch

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 A_{21}. \quad (9.56)$$

Dies entspricht Kinetik 1. Ordnung und führt auf ein Zeitgesetz

$$N_2(t) = N_2(t=0) e^{-A_{21}t}. \quad (9.57)$$

D.h. die Lebensdauer, τ – die Zeit, in der die Population im angeregten Zustand auf den $1/e$ -ten Teil abfällt – ist umgekehrt proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit für den spontanen Prozess, A_{21} .

Die Lebensdauer angeregter Zustände nimmt tendenziell mit $1/\nu^3$ ab. Die spezifischen Details werden durch das Matrixelement, B_{12} , bestimmt, die grobe Tendenz durch die $1/\nu^3$ -Abhängigkeit. So haben angeregte Rotationszustände Lebensdauern von 10^3 s, während Vibrations- und elektronische Anregungen aufgrund der größeren Anregungsenergie oft schon nach ms bzw. ns zerfallen (s. Tab. 9.2).

Das Wechselspiel der drei Elementarprozesse, Absorption sowie spontane und stimulierte Emission, spielt eine fundamentale Rolle im Laser. In der praktischen Welt können

wir die stimulierte Emission zumeist vernachlässigen, da zu wenige Atome bzw. Moleküle im angeregten Zustand sind. Nur in starken Strahlungsfeldern wird dieser Prozess bedeutend.

Ein Laser erzeugt ein solches starkes Strahlungsfeld. Er beruht auf der Strahlungsverstärkung in einem Medium (*Light Amplification by Stimulated Emission*). Dafür ist Voraussetzung, dass beim Durchlaufen eines Photons durch das Lasermedium mehr Photonen erzeugt als vernichtet werden. D.h. die Zahl der Emissionsprozesse muss größer sein als die der Absorptionsprozesse. Dafür ist es notwendig, dass mehr Atome bzw. Moleküle im angeregten Zustand vorhanden sind, als im Grundzustand, d.h.

$$N_2 > N_1. \quad (9.58)$$

Dies nennt man dann *Inversion*. In den meisten Lasersystemen wird dies nicht zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand erreicht, sondern für zwei verschiedene, angeregte Zustände. Eine Ausnahme sind z.B. chemische Laser oder Excimer Laser.

Anhand der ν^3 -Abhängigkeit in Glg. 9.55 erkennen wir aber auch, dass es grundsätzlich schwieriger ist, Laser für kurzwelliges Licht zu bauen, als für langwelliges.

9.4 Raman-Spektroskopie

Bislang haben wir uns mit den optischen Übergängen zwischen stationären Zuständen beschäftigt. Daneben gibt es noch eine Wechselwirkung mit dem Licht, die allein auf den elektrodynamischen Eigenschaften von Licht und Materie beruht: die *Streuung*.

Im allgemeinen werden Moleküle polarisiert, wenn sie einem elektrischen Feld ausgesetzt werden. D.h. es entsteht ein induziertes Dipolmoment, das proportional zur Feldstärke am Ort des Moleküls ist

$$\mu_{ind} = \alpha E, \quad (9.59)$$

wobei α die Polarisierbarkeit bezeichnet, was eine Moleküleigenschaft ist. Dieses zusätzliche Dipolmoment kommt gegebenenfalls zu dem permanenten, μ_0 , hinzu

$$\mu = \mu_0 + \alpha E. \quad (9.60)$$

Mit der Dehnung einer Bindung aus ihrer Gleichgewichtslänge, q_e , ändert sich diese Polarisierbarkeit. Da wir aber gesehen haben, dass die Auslenkungen bei typischen Molekülschwingungen klein sind, brauchen wir dafür nur das erste Glied einer Taylor-Entwicklung zu berücksichtigen

$$\alpha(r) = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q_e} (q - q_e). \quad (9.61)$$

In einem Lichtfeld ändert sich die Größe des elektrischen Feldvektors periodisch mit ω_0 . Damit erhalten wir

$$\mu_{ind} = \left[\alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q} \Big|_{q_e} q_0 \cos \omega_{vib} t \right] E_0 \cos \omega_0 t, \quad (9.62)$$

wobei q_0 die Maximalauslenkung der Vibrationsbewegung mit ω_{vib} ist. Das Produkt der beiden cos-Funktionen lässt sich in eine Summe umschreiben, so dass sich ergibt

$$\mu_{ind} = \alpha_0 E \cos \omega_0 t + \frac{q_0 E_0}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial r} \Big|_{r_e} \left[\cos(\omega_0 - \omega_{vib})t + \cos(\omega_0 + \omega_{vib})t \right]. \quad (9.63)$$

Dies beschreibt einen mit einer Überlagerung aus verschiedenen Frequenzen schwingenden, induzierten Dipol. Ein oszillierender Dipol emittiert elektromagnetische Strahlung, für deren Intensität gilt

$$S \propto |\ddot{\mu}|^2, \quad (9.64)$$

d.h. sie ist proportional zur zweiten zeitlichen Ableitung. Daher strahlt ein oszillierender Dipol mit einer über den ganzen Raum integrierten Leistung proportional zu $\bar{\mu}^2 \cdot \omega^4$ ab. Daher sind diese Prozesse für blaues Licht um vieles effizienter als für roteres.

Wenn wir jetzt die einzelnen Terme in (9.63) betrachten, so erkennen wir, dass aus dem ersten Term Strahlung mit der gleichen Frequenz wie die des einfallenden Lichts resultiert, und aus dem zweiten und dritten Term jeweils Licht mit einer um die Molekülschwingungsfrequenz reduzierten bzw. erhöhten Frequenz. Im Spektrum des gestreuten Lichts beobachtet man dann Seitenlinien, die gerade diese charakteristischen Frequenzabstände aufweisen. Dieses Licht wird vornehmlich in alle Richtungen senkrecht zur Polarisation des einfallenden Lichts ausgestrahlt. Das ist die Raman-Streuung. Das Auftreten des Effekts war von [Adolf Smekal](#) (b. 12. Sep. 1895, Wien — d. 7. Mrz. 1959, Graz) 1923 vorhergesagt worden, bevor er von dem indischen Physiker [Chandrasekhara Venkata Raman](#) (b. 7. Nov. 1888, Tiruchirappalli - d. 21. Nov. 1970, Bangalore, Indien) 1928 nachgewiesen wurde. Die Strahlung mit unveränderter Frequenz wird als [Rayleigh](#)-Streuung bezeichnet, die mit erniedrigter und erhöhter Frequenz als Stokes- bzw. Anti-Stokes-Streuung.

Anschaulich kann man diesen Vorgang als die Streuung eines Photons an einem Molekül auffassen, bei der das Photon Energie gewinnt oder verliert; und zwar soviel, wie gerade einem Rotations- oder Vibrationsquant des Moleküls entspricht. Dies entspricht einer Anregung in einen virtuellen Zustand, der ohne Zeitverzögerung wieder zerfällt, wobei das Molekül in einen rotatorisch oder vibratorisch angeregten Zustand übergehen kann (Abb. 9.6). Dies wäre das quantenmechanische Bild zu der obigen Betrachtung in einer klassischen Beschreibung.

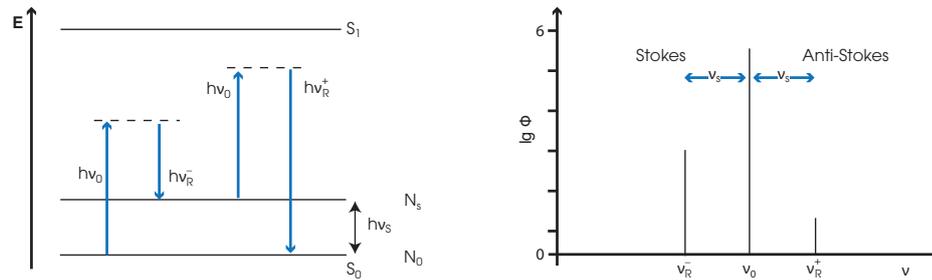


Abbildung 9.6: Beim Raman-Prozess werden im quantenmechanischen Bild die Moleküle in einen sogn. *virtuellen* Zustand angeregt, aus dem sie unmittelbar in einen anderen Vibrationszustand übergehen (links). Im Spektrum (rechts sieht man daher Seitenbanden, die gerade um die Vibrationsenergie gegenüber der eingestrahnten Frequenz verschoben sind.

Zu beachten ist, dass die Intensität des mit der gestreuten Lichts mit der Frequenz des einfallenden mit der Polarisierbarkeit, α_0 , skaliert, wohingegen das Raman-Licht von der Änderung des Polarisierbarkeit mit der Schwingungsauslenkung, $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$, abhängt. Deshalb haben auch homonukleare Moleküle ein Raman-Spektrum. Darüber hinaus sind in mehratomigen Molekülen viele Schwingungsmoden, die nicht IR-aktiv sind, Raman-aktiv, sodass die Raman- die IR-Spektroskopie ergänzt. Experimentell ist das größte Problem, dass die Intensitäten mit typisch 10^{-10} bis 10^{-12} der eingestrahnten sehr klein sind, weshalb man besser monochromatische Laser als Lichtquellen verwendet.

Im Detail ist die obige Betrachtung nicht ganz richtig, da die Polarisierbarkeit keine skalare Größe ist, sondern von der Richtung relativ zur Molekülgeometrie abhängt. Dies muss man so verstehen, dass die Elektronen und Kerne in einem Molekül nicht in jeder Richtung gleich stark elastisch gegeneinander verschiebbar sind, wenn dieses einem elektrischen Feld ausgesetzt wird. Daher ist die Polarisierbarkeit ein Tensor. Elektrisches Feld und Dipolmoment sind vektorielle Größen. So dass wir richtig schreiben müssten

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E}, \tag{9.65}$$

oder in Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix}_{ind} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \tag{9.66}$$

Daher ist verständlich, dass auch die Rotation des Moleküls im Raum zu einer Modulation der Polarisierbarkeit führt und damit der Raman-Effekt auch zwischen Rotationsniveau auftritt.

9.5 Kernmagnetische Resonanz Spektroskopie

Ein einfaches 2-Niveau-System, dessen Spektroskopie zudem noch von großer Bedeutung in der Chemie ist, ergibt sich, wenn ein (Wasserstoff)-Atomkern sich im Magnetfeld befindet. Ein Wasserstoffkern hat ein magnetisches Moment von

$$\mu = \frac{g_I \mu_K}{\hbar} I, \quad (9.67)$$

wobei I der Kernspin ($= 1/2$) und $\mu_K = 5.05 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$ das Kernmagneton ist. Der g -Faktor ist für ein Proton $g_I = 5.59$. In einem äußeren Magnetfeld B_0 hat der Kern aufgrund seines magnetischen Moments eine Wechselwirkungsenergie

$$V = -\mu_I B_0 = -g_I \mu_K B_0 m_I \quad (9.68)$$

mit den magnetischen Quantenzahlen $m_I = 1/2$ oder $-1/2$ für ein Proton. All dies ist ganz analog zum Elektronenspin im Magnetfeld.

Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen beträgt daher

$$\Delta E = g_I \mu_K B_0. \quad (9.69)$$

Zwischen diesen Zuständen können durch Einstrahlung geeigneter Strahlung Übergänge induziert werden. Für ein Proton in einem Feld von 1 T ist die Frequenz gerade $\nu = 42.578 \text{ MHz}$. Dies entspricht einer Photonenenergie von $1.8 \cdot 10^{-7} \text{ eV}$. Die kleine Energiedifferenz hat große praktische Folgen. Wie wir oben gesehen haben, trägt quasi nur der Überschuss von Absorptions- gegenüber Emissionsprozessen zum Signal bei. Oder wir können sagen, für die Spektroskopie steht nur die Populationsdifferenz zur Verfügung. Diese Differenz bezogen auf die Gesamtzahl, beträgt

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} = \frac{1 - e^{-g_I \mu_K B_0 / k_B T}}{1 + e^{-g_I \mu_K B_0 / k_B T}} \cong g_I \mu_K B_0 / 2k_B T. \quad (9.70)$$

Bei Zimmertemperatur und $B_0 = 1 \text{ T}$ ergibt dies den Wert $1.9 \cdot 10^{-6}$. D.h. nur ein sehr kleiner Anteil der Kerne trägt zum Signal bei. Wir werden also Proben mit einer großen Anzahl gleicher Kerne brauchen. Dies ist für Proben in der Gasphase oder Moleküle an Oberflächen nur schwer zu erreichen, so dass die NMR-Spektroskopie weitgehend auf Flüssigkeiten und Festkörper beschränkt ist. Für höhere Temperaturen verschwindet die Populationsdifferenz, daher muß man bei möglichst niedrigen Temperaturen arbeiten. Die Erhöhung des Magnetfeldes erhöht die Populationsdifferenz und damit das Signal linear. Daher ist ein großes Magnetfeld von doppeltem Nutzen, das Signal wird stärker und die Auflösung besser, da die Linien weiter auseinanderliegen.

Die NMR-Spektroskopiker haben eine große Zahl trickreicher Methoden entwickelt, um geeignete Signale zu gewinnen und in den Spektren die verschiedensten Informationen sichtbar zu machen. Diese Methoden nutzen Pulse, Pulskorrelationen und Fourier-Transformationen aus.

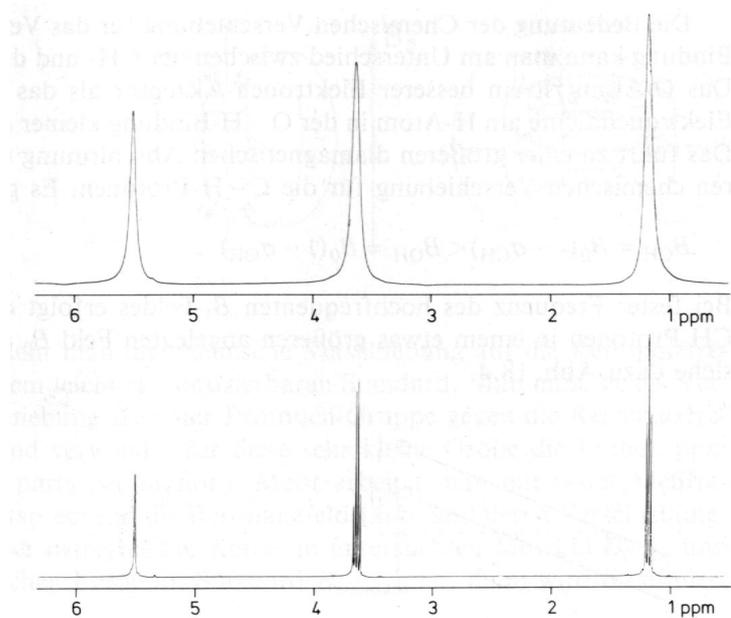


Abbildung 9.7: Kernspin-Resonanz-Spektrum von C_2H_5OH . Die Resonanzfeldstärke ist aufgetragen in ppm relativ zu einem geeigneten Standard. Im oberen Spektrum sieht man drei Linien entsprechend den drei verschiedenen Umgebungen des Protons, in der OH-, der CH_2 - und CH_3 -Gruppe. Im unteren Spektrum sieht man bei höherer Auflösung die Aufspaltung durch die Wechselwirkung mit den Protonen in den jeweils anderen Gruppen. Die Protonen der OH-Gruppe werden zwischen verschiedenen Molekülen rasch ausgetauscht. Daher spaltet die Linie nicht auf. Nach [1].

Die große Universalität der NMR-Spektroskopie kommt daher, dass jeder Kern als Sonde für das Feld dient, das die anderen Kerne in seiner Nachbarschaft erzeugen. In Wirklichkeit ist nicht alleine das angelegte äußere Magnetfeld B_0 maßgeblich, sondern auch das lokale Feld am Ort des untersuchten Kerns. Dazu tragen auch die Felder der Nachbaratome bei. Daher hängt die Frequenz, bei der der Übergang angeregt werden kann, von der chemischen Umgebung ab. Man nennt dies *chemische Verschiebung*. Man kann so bestimmen, welche Umgebung die Kerne in einer unbekanntem Substanz haben.

Als weiterer Effekt kommt hinzu, dass die Spins zweier nicht-äquivalenter Kerne miteinander koppeln können. Dies führt zu einer Aufspaltung der Linien. Diese Aufspaltung ist von der Feldstärke unabhängig. Mit dieser Methode kann man etwas über äquivalente und inäquivalente Kerne lernen.

Außer Protonen werden u.a. auch ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -Kerne als Sonden verwendet (Abb.

9.5 Kernmagnetische Resonanz Spektroskopie

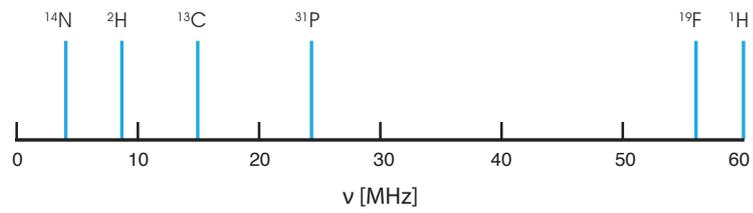


Abbildung 9.8: Resonanzfrequenzen einiger für die NMR-Spektroskopie wichtiger Atomkerne in einem Magnetfeld von 1.41 T.

9.8).

10 Die chemische Bindung

Eine Quantentheorie der chemischen Bindung muss erklären können, warum es bestimmten Atomen möglich ist, ein Molekül zu bilden. Diese Theorie muss sich darin bewähren, die Eigenschaften der Bindung, wie die Bindungsenergie, die Bindungslänge, etc. vorhersagen zu können. Vor dem Aufkommen der Quantentheorie schien eine Spielart der Bindung - die ionische Bindung - leicht erklärbar, eine andere - die homöopolare - hingegen gar nicht. Bei der ersten wird ein oder werden mehrere Elektronen ausgetauscht. Die beiden Ionen ziehen sich dann elektrostatisch an. Aber genauer betrachtet ist auch das nur eine scheinbare Erklärung, da es nicht vorhersagbar war, wann ein Elektronentransfer energetisch vorteilhaft ist.

Warum bilden also zwei neutrale H-Atome ein H_2 -Molekül unter Freisetzung von Energie beträchtlichen Umfanges? Das grundlegend Neue lässt sich schon am Beispiel des H_2^+ -Ions erklären. Das eine, verbliebene Elektron muss irgendwie die beiden Protonen zusammenhalten.

10.1 Das Wasserstoff-Molekülion

Die Wellenfunktion für das eine Elektron des Wasserstoff-Molekülions muss die Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Elektron im Feld zweier Protonen, die zueinander

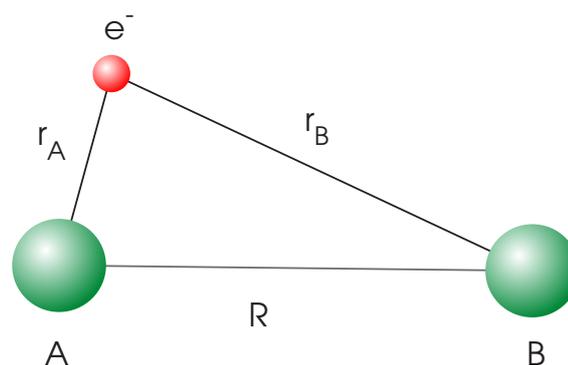


Abbildung 10.1: Koordinaten zur Beschreibung des H_2^+ -Ions.

den Abstand R haben (Abb. 10.1), sein. Außerdem müssen wir, um die Gesamtenergie zu berechnen, die Coulombabstoßung zwischen den beiden Protonen berücksichtigen. Damit erhalten wir für die potentielle Energie

$$V(R, r_A, r_B) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right), \quad (10.1)$$

wobei r_A und r_B die jeweiligen Abstände des Elektrons zum Proton A bzw. B sind. Der Operator für die kinetische Energie \mathcal{T} , beschreibt diese für alle drei Teilchen,

$$\mathcal{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_{A,B}}^2, \quad (10.2)$$

wobei ∇_R^2 für den Ausdruck $\frac{\partial^2}{\partial R_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial R_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial R_z^2}$ steht. Entsprechendes gilt für $\nabla_{r_{A,B}}^2$.

An dieser Stelle wollen wir eine bedeutende Näherung einführen. Wir wollen argumentieren, dass wir die Wellenfunktion des Elektrons unabhängig von der Bewegung der Kerne berechnen können. Anschaulich heißt das, dass wir annehmen, dass sich die Wellenfunktion des Elektron immer in vernachlässigbarer Zeit der Bewegung der Kerne anpasst. Da sich klassisch Elektronen viel schneller bewegen als ganze Atome, ist dies eine gute Näherung. Diese Näherung wird als *Born-Oppenheimer-Näherung* bezeichnet.

10.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Im folgenden wollen wir diese Näherung etwas gründlicher betrachten, um deutlich zu machen, was wir vernachlässigen. Wir schreiben den Hamilton-Operator als eine Summe

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{nucl} + \mathcal{H}_{el} + V_{RR}(R). \quad (10.3)$$

Dabei besteht \mathcal{H}_{nucl} nur aus dem kinetischen Energieoperator in den Kernkoordinaten

$$\mathcal{H}_{nucl} = \mathcal{T}_R = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{nucl}} \nabla_R^2. \quad (10.4)$$

Wenn wir ein Systemen mit mehreren Atomkernen, d.h. ein mehr als zweiatomiges Molekül, betrachten würden, dann würde daraus

$$\mathcal{H}_{nucl} = \sum_{\alpha} \mathcal{T}_{R_{\alpha}} = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2, \quad (10.5)$$

wobei α ein Laufindex für die Atomkerne ist.

Der zweite Summand des Hamilton-Operators berücksichtigt die Anteile, die von den Koordinaten der Elektronen abhängen

$$\mathcal{H}_{el} = \sum_{\beta} \mathcal{T}_{\mathbf{r}_{\beta}} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (10.6)$$

wobei β ein Laufindex für die Elektronen ist. $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ist die Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander und mit den Atomkernen bei einer gegebenen Position der Atomkerne zu einander.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Atomkernen haben wir als separaten Term $V_{RR}(\mathbf{R})$ in (10.3) aufgeschrieben, was die weitere Betrachtung etwas vereinfachen wird.

Soweit haben wir nur Terme umsortiert und anders zusammengefasst. Aber mit dem Hamilton-Operator (10.6) können wir eine Schrödinger-Gleichung aufstellen, die nur die Koordinaten der Elektronen als Variablen enthält

$$\mathcal{H}_{el} \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (10.7)$$

\mathbf{R} geht hier nur als Parameter und nicht als Variable ein, da weder nach \mathbf{R} differenziert noch über \mathbf{R} integriert wird. Das soll das ";" anstelle des üblichen "," verdeutlichen. Allerdings erhalten wir für jeden Satz von Kernkoordinaten \mathbf{R} eine neue Gleichung. Dies ist gewissermaßen eine Schrödinger-Gleichung für ein Molekül, bei dem wir die Atomkerne in Raum angeordnet und fixiert haben. Daher kommt deren kinetische Energie und Wechselwirkungsenergie untereinander nicht vor. Aber die Elektronen bewegen sich in deren Feld.

Diese Schrödinger-Gleichung hat einen Satz von Lösungen ψ_i^{el} , wobei i ein Index ist. Dazu gehören Energieeigenwerte $E_i^{el}(\mathbf{R})$. Diese entsprechen den verschiedenen elektronischen Zustände des Moleküls. Die ψ_i^{el} bilden ein vollständiges orthonormales Funktionensystem, für das gilt

$$\int \psi_n^{el*} \psi_m^{el} d\mathbf{r} = \delta_{nm}. \quad (10.8)$$

Wir machen dann für die Wellenfunktion des vollständigen Hamilton-Operators (10.3) den Ansatz

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \psi_m^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (10.9)$$

Da die Lösungsfunktionen ψ_i^{el} *per se* vollständig sind, sind die χ_m einfach die Entwicklungskoeffizienten in einer Entwicklung der Gesamtwellenfunktion, Ψ , nach diesen. Insofern können wir noch nichts verkehrt gemacht haben. Allerdings sind die χ_m von \mathbf{R} abhängig.

Setzt man nun diesen Ansatz in die Schrödinger-Gleichung ein, multipliziert von links mit ψ_n^{el*} und integriert über die Elektronenkoordinaten \mathbf{r} , erhält man

$$\int \psi_n^{el*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) (\mathcal{H} - E) \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \psi_m^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} = 0. \quad (10.10)$$

Ersetzt man nun \mathcal{H} durch (10.3), verwendet (10.7) und bedenkt (10.8), so erhält man

$$\left[E_n^{el}(\mathbf{R}) - V_{RR} - E \right] \chi_n(\mathbf{R}) + \int \psi_n^{el*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mathcal{H}_{nucl} \sum_m \left[\chi_m(\mathbf{R}) \psi_m^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] d\mathbf{r} = 0. \quad (10.11)$$

Den zweiten Term in dieser Glg. kann man wie folgt berechnen,

$$\begin{aligned} & \int \psi_n^{el*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mathcal{H}_{nucl} \sum_m \left[\chi_m(\mathbf{R}) \psi_m^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] d\mathbf{r} \\ &= \int \psi_n^{el*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_m \left[\{ \mathcal{H}_{nucl} \chi_m(\mathbf{R}) \} \psi_m^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] d\mathbf{r} \\ &+ \int \psi_n^{el*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_m \left[\chi_m(\mathbf{R}) \{ \mathcal{H}_{nucl} \psi_m^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \} \right] d\mathbf{r} \\ &- \frac{\hbar^2}{2} \int \psi_n^{el*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left[\sum_k \frac{1}{m_k} \sum_m \frac{\partial}{\partial R_k} \psi_m^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial R_k} \chi_m(\mathbf{R}) \right] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Beim ersten Summanden kann man Differentiation und Integration vertauschen, da \mathcal{H}_{nucl} nur Differentiationen nach \mathbf{R} enthält, die Integration jedoch über die Elektronenkoordinaten \mathbf{r} erfolgt. Er reduziert sich wegen (10.8) auf $\mathcal{H}_{nucl} \chi_n$. Der zweite und dritte Summand lassen sich zusammenfassen in $\sum_m c_{nm} \chi_m$ mit

$$\begin{aligned} c_{nm} &= \int \psi_n^{el*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mathcal{H}_{nucl} \psi_m^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ &- \frac{\hbar^2}{2} \left[\int \psi_n^{el*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_k \frac{1}{m_k} \frac{\partial}{\partial R_k} \psi_m^{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right] \frac{\partial}{\partial R_k}. \end{aligned} \quad (10.13)$$

Damit lässt sich für die Schrödinger-Gleichung schreiben als

$$\left[E_n^{el}(\mathbf{R}) - V_{RR}(\mathbf{R}) - \mathcal{H}_{nucl} \right] \chi_n(\mathbf{R}) + \sum_m c_{nm} \chi_m(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}). \quad (10.14)$$

Somit haben wir dann zwei Gleichung, (10.7) und (10.14),

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{el} \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= E_{el}(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ \mathcal{H}_{nucl} \chi_n(\mathbf{R}) + \sum_m c_{nm} \chi_m(\mathbf{R}) &= \left[E - V_{RR}(\mathbf{R}) - E_n^{el}(\mathbf{R}) \right] \chi_n(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (10.15)$$

die uns ein schrittweises Vorgehen erlauben. Die erste ergibt uns elektronische Zustände und Wellenfunktionen für die Elektronen für jeweils einen Satz Kernkoordinaten \mathbf{R} und die zweite ergibt uns Zustände und Wellenfunktionen für die Bewegung der Atomkerne in einem Molekül, wobei die Koppelung zwischen elektronischen Zuständen durch die Koeffizienten c_{nm} bewirkt wird. Die beiden Gleichungen zusammen sind vollständig

äquivalent zur vollständigen Schrödinger-Gleichung. Ohne den zweiten Summanden beschreibt (10.15b) die Bewegung der Kerne auf einer Potentialfläche $E_n(\mathbf{R})$. Letztere ist als Lösung von (10.15a) durch die elektronische Schrödinger-Gleichung bestimmt. Die Kopplung stört dieses einfache Bild. Die Born-Oppenheimer-Näherung besagt nun, dass diese im Allgemeinen klein ist, und setzt die $c_{nm} = 0$.

10.1.2 Adiabatische Näherung

Man kann die in der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigten Kopplungselemente aufteilen in die Diagonalglieder c_{nn} und die Nichtdiagonalterme c_{nm} mit ($n \neq m$). Betrachten wir zuerst die Diagonalterme

$$c_{nn} = \int \psi_n^{el*}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mathcal{H}_{nucl} \psi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} - \frac{\hbar^2}{2} \left[\int \psi_n^{el*}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \sum_k \frac{1}{m_k} \frac{\partial}{\partial R_k} \psi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right] \frac{\partial}{\partial R_k}. \quad (10.16)$$

Vertauscht man beim zweiten Summanden wieder Integration und Summation, so gelangt die Differentiation vor das Integral, und man sieht schnell, dass dieser Summand verschwindet, da $\int \psi_n^{el*} \psi_n^{el} d\mathbf{r} = 1$ für alle \mathbf{R} . Der erste Summand ergibt

$$c_{nn} = \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \int \left(\frac{\partial}{\partial R_k} \psi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right)^2 d\mathbf{r}. \quad (10.17)$$

Nimmt man diese Diagonalterme in der Betrachtung mit, so erhält man die *adiabatische Näherung*

$$(\mathcal{H}_{nucl} + U_n(\mathbf{R})) \chi_n = E \chi_n \quad (10.18)$$

mit

$$U_n(\mathbf{R}) = E_n^{el}(R) + \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \int \left(\frac{\partial}{\partial R_k} \psi_n^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right)^2 d\mathbf{r}. \quad (10.19)$$

U_n ist dann quasi das neue "Potential," welches gegenüber der Born-Oppenheimer-Näherung einen Korrekturterm enthält. Dieser hängt von der Masse der Atomkerne ab. D.h. diese korrigierte Potential(fläche), in dem oder auf der sich die Atomkerne bewegen, ist für verschiedene Isotopomere verschieden, während sie im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung identisch sind. Diese Korrektur führt zu einer geringfügigen Verschiebung der Energie der elektronischen Zustände für die einzelne Isotopomere, die jedoch klein gegenüber den Isotopie-Effekten bei der Schwingung oder Rotation ist und daher im allgemeinen vernachlässigt werden kann.

Die Ableitungen $\partial\psi^{el}/\partial R_k$ sind im allgemeinen kleiner als die $\partial\psi^{el}/\partial r_{k'}$, da R nur indirekt in \mathcal{H}_{el} eingeht. $\hbar^2/2m_e(\partial\psi^{el}/\partial r_k)^2$ entspricht der kinetischen Energie der Elektronen. Der Korrekturterm in (10.19) ist also kleiner als $\sum_k(m_e/m_k)E_{kin}^{el}$ und stellt daher nur eine Korrektur $< 5 \cdot 10^{-4}$ dar. Dies ist der Grund warum allgemein gesagt wird, dass das Massenverhältnis zwischen Elektronen und Kernen die Born-Oppenheimer-Näherung rechtfertigt.

Die Näherung heißt adiabatisch, da sie *nicht* verschiedene elektronische Zustände miteinander mischt, sondern die Bewegung erfolgt immer in einem fixen Zustand ψ_n^{el} , d.h. das Molekül bleibt auf einer Potentialfläche.

Dies gilt nicht, wenn die Nichtdiagonalterme berücksichtigt werden. Wir werden weiter unten sehen, wann das von Bedeutung ist. Aber beim betrachten von Glg. 10.13 sollte auffallen, dass sie bestimmt werden von den Ableitungen der elektronischen Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten. D.h. davon wie schnell sich die elektronischen Wellenfunktionen ändern, wenn sich die Atomkerne ein wenig bewegen. Wir werden darauf in Kap. 15 zurückkommen.

10.1.3 Das Wasserstoff-Molekülion fortgesetzt

Wir können nun zu unserem eigentliche Problem, dem H_2^+ -Ion, zurückkommen. Aufgrund der Born-Oppenheimer-Näherung können wir für die Gesamtwellenfunktion des H_2^+ -Ions ein Produkt ansetzen, und dann nur diejenigen Terme betrachten, die auf die Elektronenwellenfunktion wirken. Dabei ist R dann ein Parameter. Wir lösen dann das elektronische Problem nacheinander für verschiedene R . Jedes Mal erhalten wir Energieeigenwerte, und deren Verlauf als Funktion von R ergibt die Potentialkurven des Moleküls. Wir erhalten damit als Hamilton-Operator für die Wellenfunktion des Elektrons

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{r_A^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{r_B^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_B}. \quad (10.20)$$

Den Term, der die Coulomb-Abstoßung der Protonen, $e^2/4\pi\epsilon_0 R$, beschreibt, haben wir weggelassen, da er nur eine additive Konstante ist. Um sie müssen wir am Ende die Energieeigenwerte korrigieren.

Bei der Lösung dieses Problems wollen wir uns von der Idee leiten lassen, dass für den Fall, dass das Elektron nahe am Proton A ist, die Wellenfunktion ähnlich zu einer Wasserstoffatom-Wellenfunktion φ_A mit A als Zentrum ist; wenn das Elektron nahe am Proton B ist, ähnlich einer Wasserstoffatom-Wellenfunktion φ_B mit B als Zentrum. Das sollte insbesondere dann eine gute Näherung sein, wenn die beiden Protonen weit voneinander entfernt sind. Bei kleineren Abständen wirkt das jeweils andere Proton als Störung auf das Wasserstoffatom. Eine Gesamtwellenfunktion ψ mit diesen Eigenschaften

können wir leicht mit Hilfe einer Linearkombination

$$\psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B \quad (10.21)$$

bilden, wobei die beiden Koeffizienten c_A und c_B noch zu bestimmen sind. Sie geben das relative Gewicht der beiden Wasserstoffwellenfunktionen an. Ist c_A größer als c_B , so ist das Elektron mehr beim Proton A zu finden, und umgekehrt. Das ist aber nicht sinnvoll, da das Wasserstoff-Molekülion symmetrisch sein sollte. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe beider Protonen sollte daher gleich groß sein. Damit bleiben nur zwei Möglichkeiten

$$c_A = c_B \quad (10.22)$$

oder

$$c_A = -c_B. \quad (10.23)$$

Damit wird $|\psi|^2$ symmetrisch hinsichtlich der Protonen A und B. Um den Grundzustand zu erhalten, wählen wir φ_a und φ_b als $1s$ -Wellenfunktionen. Damit erhalten wir zwei Gesamtwellenfunktionen, die man als σ_{1s} und σ_{1s}^* bezeichnet

$$\begin{aligned} \sigma_{1s} &= c_1 (\varphi_A^{1s} + \varphi_B^{1s}) \\ \sigma_{1s}^* &= c_2 (\varphi_A^{1s} - \varphi_B^{1s}), \end{aligned} \quad (10.24)$$

wobei c_1 und c_2 geeignete Normierungskonstanten sind.

Wie sehen diese Wellenfunktionen aus? Man erhält die Wahrscheinlichkeitsdichte aus dem Betragsquadrat der Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} |\sigma_{1s}|^2 &= c_1^2 (|\varphi_A^{1s}|^2 + |\varphi_B^{1s}|^2 + 2\varphi_A^{1s}\varphi_B^{1s}) \\ |\sigma_{1s}^*|^2 &= c_2^2 (|\varphi_A^{1s}|^2 + |\varphi_B^{1s}|^2 - 2\varphi_A^{1s}\varphi_B^{1s}). \end{aligned} \quad (10.25)$$

Dies kann mit der Wellenfunktion für das nicht wechselwirkende System verglichen werden. Abb. 10.2 zeigt die Wellenfunktionen und Wahrscheinlichkeitsdichten entlang der Kernverbindungsline. In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass das σ_{1s} -Orbital eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron zwischen den beiden Protonen ergibt, dort wo die beiden Atomwellenfunktionen überlappen. Im Gegensatz dazu weist das σ_{1s}^* -Orbital eine deutlich reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron zwischen den beiden Protonen auf. Wir können spekulieren, dass die größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Protonen dazu führt, dass das Elektron die Abstoßung zwischen den Protonen reduziert. Das Elektron selbst profitiert von der Anziehungsenergie beider Protonen, so dass die Gesamtenergie abgesenkt wird. Im Fall des σ_{1s}^* -Orbitals wirkt eine größere Coulombrepulsion zwischen den Protonen. Das Elektron spürt zumeist nur die Anziehung eines Protons. Daher sollte der

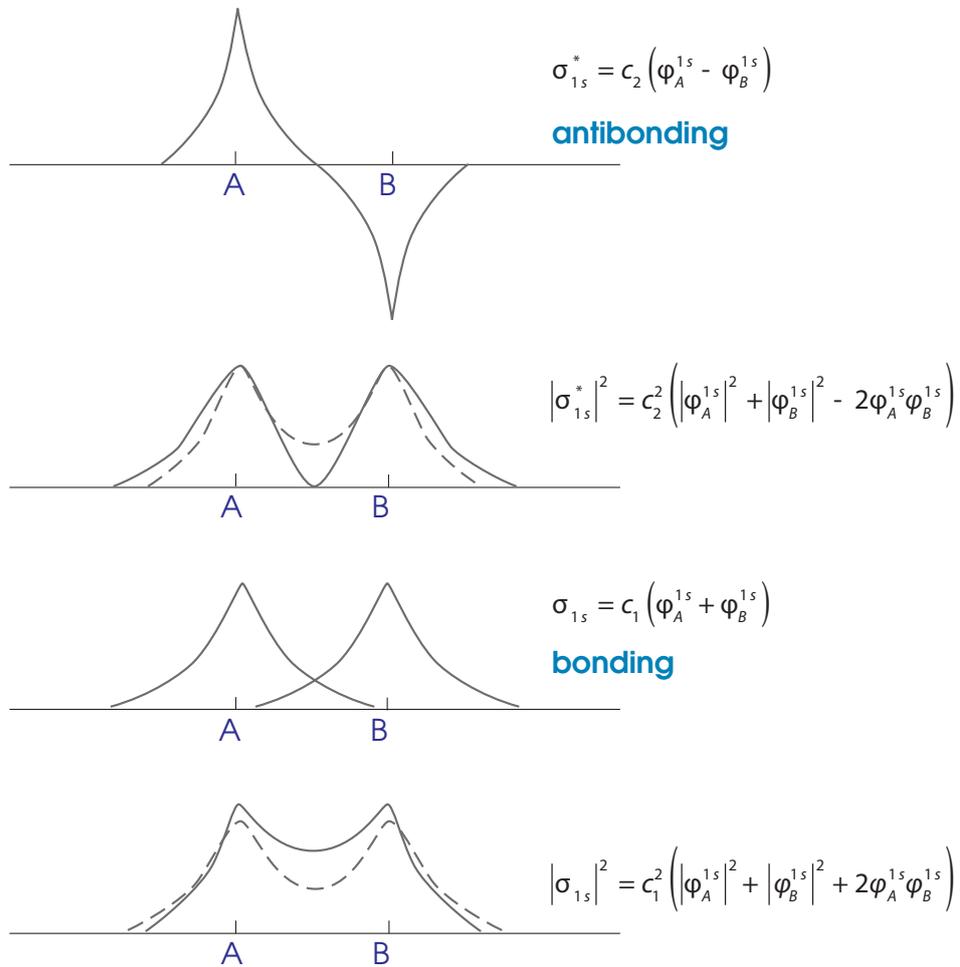


Abbildung 10.2: Wellenfunktionen und Wahrscheinlichkeitsdichten für das σ_{1s} - und σ_{1s}^* -Orbital des Wasserstoff-Molekülions (—). Zum Vergleich sind die entsprechenden Kurven für die Summe der Betragsquadrate der Wasserstoffwellenfunktionen eingezeichnet (- - -).

σ_{1s} -Zustand der energetisch niedrigere sein. In ihm sollte das Molekülion stabil sein. Dies sind aber gefällige Argumente. Wenn wir es wirklich wissen wollen, müssen wir die Energien berechnen.

Wir gehen daher zurück zum Hamilton-Operator (10.20) und stellen die Schrödinger-Gleichung auf

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial r_A^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) c_A \varphi_A + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial r_B^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right) c_B \varphi_B = E (c_A \varphi_A + c_B \varphi_B), \quad (10.26)$$

wobei wir von der Tatsache Gebrauch gemacht haben, dass die Terme

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial r_A^2} \varphi_B = 0 \quad \text{und} \quad -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial r_B^2} \varphi_A = 0 \quad (10.27)$$

verschwinden. Wir erkennen, dass in jeder Klammer die ersten beiden Terme jeweils identisch mit dem Hamilton-Operator für ein Wasserstoffatom sind. Da φ_A und φ_B jeweils Wasserstoffwellenfunktionen sind, ergibt sich daraus, der zugehörige Energieeigenwert, E^0 . Wir erhalten damit

$$\left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) c_A \varphi_A + \left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right) c_B \varphi_B = 0. \quad (10.28)$$

Während die φ_A und φ_B Funktionen des Ortes des Elektrons sind, sollen die Koeffizienten c_A und c_B davon unabhängig sein. Um ortsunabhängige Gleichungen für die c 's zu finden, multiplizieren wir (10.28) von links mit φ_A^* bzw. φ_B^* und integrieren über die Elektronenkoordinaten. Dabei müssen wir bedenken, dass φ_A und φ_B nicht orthogonal zueinander sind, und dass deshalb gilt

$$\int \varphi_A \varphi_B d\tau = S. \quad (10.29)$$

Desweiteren erhalten wir Ausdrücke der Form

$$\int \varphi_A \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) \varphi_A d\tau = C \quad (10.30)$$

und

$$\int \varphi_A \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) \varphi_B d\tau = D, \quad (10.31)$$

wobei wir benutzt haben, dass die Wasserstoffwellenfunktionen reell sind.

Die Bedeutung des ersten Ausdrucks (10.30) ist einfach zu erkennen, wenn wir uns erinnern, dass $-e\varphi_A^2$ die Bedeutung einer Ladungsdichte des Elektrons hat. Dieses Integral

ist nichts anderes als die Wechselwirkungsenergie zwischen der Elektronenladungsdichte im Zustand φ_A und dem Proton B. Im Integral (10.31) tritt statt der Elektronenladungsdichte der Ausdruck $-e\varphi_A\varphi_B$ auf. Wir hatten gesehen, dass solche Integrale mit zwei verschiedenen Wellenfunktionen immer etwas mit Übergangswahrscheinlichkeiten zu tun haben. Dies bedeutet, dass sich das Elektron teilweise im Zustand φ_A und teilweise im Zustand φ_B aufhält, oder in anderen Worten, es kommt ein Austausch zwischen beiden Zuständen zustande. Man nennt daher (10.31) auch *Austauschintegral*.

Wir erhalten damit aus (10.28) die folgenden beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned}(\Delta E + C)c_A + (\Delta E S + D)c_B &= 0 \\(\Delta E S + D)c_A + (\Delta E + C)c_B &= 0,\end{aligned}\tag{10.32}$$

wobei wir $\Delta E = E^0 - E$ gesetzt haben, was wir als Energieverschiebung gegenüber dem Wasserstoffzustand betrachten können. Dies ist ein einfaches analytisches Gleichungssystem, dessen Lösungen

$$\Delta E = \frac{C + D}{1 + S}\tag{10.33}$$

und

$$\Delta E = \frac{C - D}{1 - S}\tag{10.34}$$

sind. Dabei gehört (10.33) zum symmetrischen Zustand und (10.34) zum antisymmetrischen.

Wie man sich leicht veranschaulichen kann, hängen S , C und D vom Abstand der Protonen R ab, wobei $0 < S \leq 1$ und $C, D < 0$. Nähern sich die beiden Protonen, so spaltet die Gesamtenergie gemäß (10.33) und (10.34) auf. Um die Gesamtenergie zu berechnen und damit die Frage zu beantworten, ob eine Bindung zustande kommt, müssen wir noch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Protonen hinzuaddieren. Damit erhalten wir

$$E_{bind} = \frac{C \pm D}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}.\tag{10.35}$$

Für $R \rightarrow 0$ wird der letzte Term immer größer. $C/(1 + S)$ kann das nicht kompensieren. D.h. der Coulomb-Term sorgt dafür, dass für kleine Abstände immer die Abstoßung überwiegt. Für große Abstände gehen S und D gegen 0 und $C \approx -e^2/4\pi\epsilon_0 R$, so dass $E_{bind} \approx 0$. Was für den Bereich dazwischen gilt, lässt sich nicht einfach abschätzen. Ausschlaggebend ist D , das Austauschintegral. Jetzt hilft nur noch Rechnen. Die Frage ist, ob der Effekt des Austauschintegrals groß genug ist, um eine Bindung herzustellen.

Abb. 10.3 zeigt die berechneten Potentialkurven. Deutlich erkennt man, dass der σ_{1s} -Zustand bindend ist, während der σ_{1s}^* -Zustand überall eine positive Wechselwirkungsenergie aufweist. Man nennt ihn daher antibindend. Die Berechnung wie oben skizziert,

```

(*Turn off annoying error messages.*)

Off[General::spell, General::spell1]

a0 = 0.529;

rb[rr_, ra_, th_] :=  $\sqrt{(rr - ra \cos[th])^2 + (ra \sin[th])^2}$ 

rls[r_] :=  $\frac{\sqrt{\frac{1}{\pi}} \text{Exp}[-\frac{r}{a0}]}{a0^{1.5}}$ 

Sint[rr_] :=
  2  $\pi$  NIntegrate[rls[ra] rls[rb[rr, ra, th]] ra^2 Sin[th], {ra, 0, 6 a0}, {th, 0,  $\pi$ }]
Cint[rr_] := 2  $\pi$  NIntegrate[- $\frac{rls[ra]^2 ra^2 \sin[th]}{rb[rr, ra, th]}$ , {ra, 0, 6 a0}, {th, 0,  $\pi$ }]
Dint[rr_] :=
  2  $\pi$  NIntegrate[- $\frac{rls[ra] rls[rb[rr, ra, th]] ra^2 \sin[th]}{rb[rr, ra, th]}$ , {ra, 0, 6 a0}, {th, 0,  $\pi$ }]

(* This takes much to long. Therefore we prepare a table und use its interpolation
  ebind1[x_] = (Cint[x] + Dint[x]) / (1 + Sint[x])
  ebind2[x_] = (Cint[x] - Dint[x]) / (1 - Sint[x])
  *)

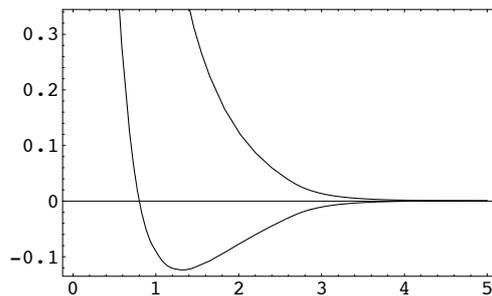
tabl = Table[{rr, Sint[rr], Cint[rr], Dint[rr]}, {rr, .5, 5, .5}];
tabl = Transpose[tabl];

ebin1 = (tabl[[3]] + tabl[[4]]) / (1 + tabl[[2]] + 1 / tabl[[1]]);
ebin2 = (tabl[[3]] - tabl[[4]]) / (1 - tabl[[2]] + 1 / tabl[[1]]);
etabl1 = Transpose[Table[{tabl[[1]], ebin1}]];
etabl2 = Transpose[Table[{tabl[[1]], ebin2}]];

ebind1 = Interpolation[etabl1];
ebind2 = Interpolation[etabl2];

Plot[{ebind1[x], ebind2[x]}, {x, .5, 5},
  ImageSize -> {500, 340},
  Frame -> True]

```



- Graphics -

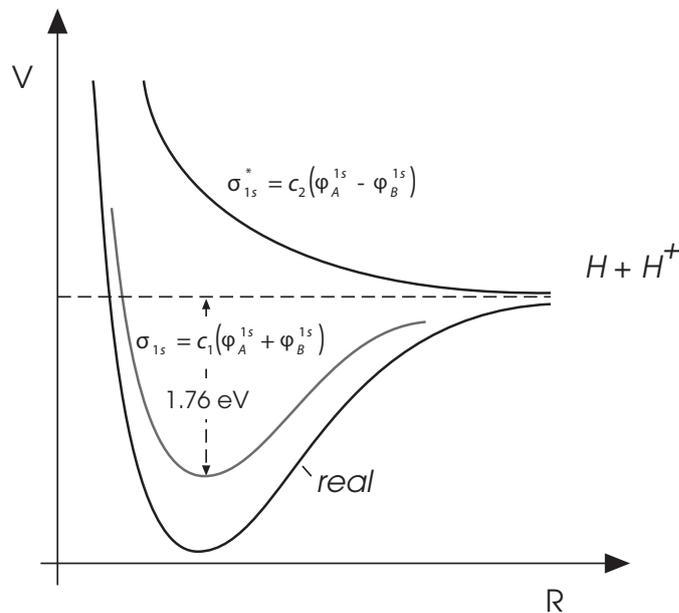


Abbildung 10.3: Potentialkurven des Wasserstoff-Molekölions. Die mittlere Kurve ergibt sich im LCAO-Modell für den bindenden Zustand. Sie weist ein zu flaches Potentialminimum auf.

führt zu einem Minimum in der Potentialkurve von 1.76 eV. Die Dissoziationsenergie, wie man sie experimentell findet, beträgt 2.79 eV. Die Abweichung kommt daher, dass wir die Wellenfunktion als Superposition von Wasserstoff-1s-Wellenfunktionen angesetzt haben. D.h. selbst für den einfachsten Fall erhalten wir eine ganz substantielle Abweichung. Aufwendigere Rechnungen führen dann aber zu sehr guten Ergebnissen. In solchen aufwendigeren Rechnungen werden auch höhere wasserstoffartige Wellenfunktionen mitgenommen. D.h. es wird eine Linearkombination aus mehr als zwei Wellenfunktionen betrachtet. Die Größe dieser Basis entscheidet ganz maßgeblich über die Qualität der Rechnung.

Man nennt die von uns angewandte Methode MO-LCAO, von "molecular orbital" und "linear combination of atomic orbitals." Wie wir gesehen haben, sind die Ergebnisse quantitativ nicht besonders überzeugend, qualitativ erlauben sie uns aber, das Entstehen chemischer Bindungen ganz gut zu verstehen.

Aus der obigen Betrachtung lässt sich entnehmen, dass die Bindung dadurch zustande kommt, dass das Austauschintegral groß ist und die Gesamtenergie absenkt. In diesem Sinne teilen sich die beiden Protonen das Elektron. Die Idee des "Teilens" eines Elektrons ist aber nicht ausreichend, um die Bindung zu erklären, da sich ja auch im anti-bindenden Zustand die beiden Protonen das Elektron teilen, die Energie aber größer wird. Im bindenden Zustand ist die Gesamtwellenfunktion aus den einzelnen Wellen-

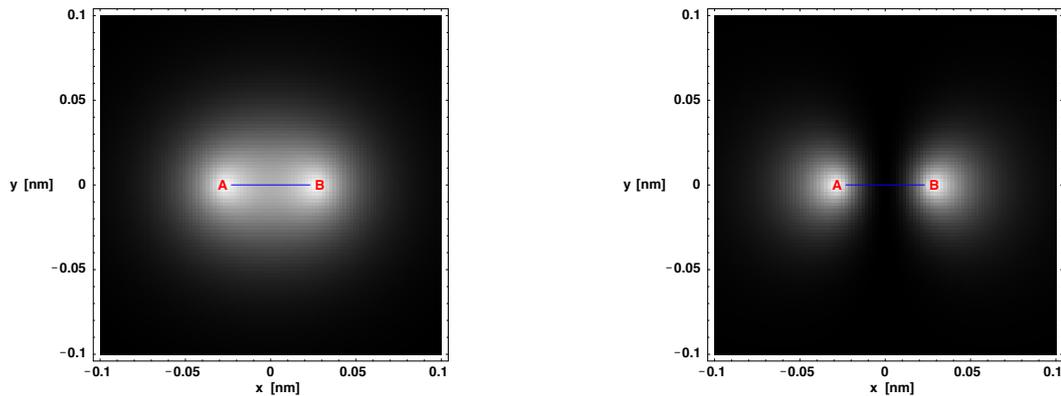


Abbildung 10.4: $1s \sigma$ - (links) und $1s \sigma^*$ -Elektronenwolken (rechts).

funktionen so zusammengesetzt, dass sich im Gebiet zwischen den Kernen eine konstruktive Überlagerung ergibt. Oder anschaulich gesprochen, indem das Elektron zwischen den beiden Protonen hin- und herspringt. Dabei wird seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich zwischen den beiden Protonen erhöht. Es profitiert also von der Anziehungskraft beider Kerne. So kann es die abstoßende Coulombkraft zwischen den Protonen kompensieren, so lange diese nicht einander zu nahe kommen. Möglich ist dies nur aufgrund der Wellennatur des Elektrons in der Quantenmechanik.

10.2 Das Wasserstoff-Molekül

Das nächst komplexere molekulare System ist das Wasserstoff-Molekül, das aus 2 Protonen und 2 Elektronen besteht. Wieder müssten wir den Hamilton-Operator aufstellen, der alle paarweisen Wechselwirkungen enthält

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \sum_A \nabla_{R_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} - \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} - \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right], \quad (10.36)$$

wobei die Terme der Reihe nach die kinetische Energie der Kerne, die kinetische Energie der Elektronen, die paarweise Anziehung zwischen den Kernen und den Elektronen, die paarweise Abstoßung zwischen den Kernen und die paarweise Abstoßung zwischen den Elektronen beschreiben.

Wir würden dann wieder die Born-Oppenheimer-Näherung anwenden und nach der Wellenfunktion für die Elektronen suchen. Dies wäre ganz analog zur Betrachtung für

das H_2^+ -Ion. Wir würden dabei mit einem Produkt von Einelektronenwellenfunktionen beginnen

$$\psi = \varphi_A(\mathbf{r}_1)\varphi_B(\mathbf{r}_2). \quad (10.37)$$

Darüberhinaus müssen wir, da die Elektronen Spin besitzen, das Pauli-Prinzip beachten. In seiner mathematischen Fassung besagt dies, dass eine Wellenfunktion für Elektronen in allen Koordinaten inklusive der Spins der Elektronen antisymmetrisch sein muss, d.h. dass die Wellenfunktion ihr Vorzeichen umkehrt, wenn wir die Indizes zweier Elektronen vertauschen. Dies geht über die Forderung hinaus, dass wir nicht verlangen dürfen, dass die Elektronen unterscheidbar seien.

Eine solche Wellenfunktion lässt sich konstruieren, indem wir bilden

$$\psi_u = \varphi_A(\mathbf{r}_1)\varphi_B(\mathbf{r}_2) - \varphi_A(\mathbf{r}_2)\varphi_B(\mathbf{r}_1) \quad (10.38)$$

oder

$$\psi_g = \varphi_A(\mathbf{r}_1)\varphi_B(\mathbf{r}_2) + \varphi_A(\mathbf{r}_2)\varphi_B(\mathbf{r}_1). \quad (10.39)$$

Im ersten Fall, ψ_u , ist die Wellenfunktion in der Ortskoordinaten anti-symmetrisch (ungerade), im zweiten Fall sorgen die hier nicht mitgeschriebenen Spinfunktionen für den anti-symmetrischen Charakter der Gesamtwellenfunktion, so dass ψ_g gerade sein darf.

Wir haben damit zwei Zustände. Im ersten Fall ist der Gesamtspin $S = 0$, im zweiten Fall ist $S = 1$, wozu man oft sagt, dass in einem Fall die Spins der beiden Elektronen entgegengesetzt orientiert sind; im anderen Fall zeigen sie in die gleiche Richtung. Jedes dieser Orbitale kann bis zu zwei Elektronen aufnehmen. Der Zustand mit $S = 0$, d.h. den anti-parallelen Spins, ist energetisch günstiger.

Eine numerische Betrachtung liefert ganz ähnliche Potentialkurven (10.5), wie für das H_2^+ -Ion. Die so einfach berechnete Dissoziationsenergie beträgt 3.147 eV. Im Experiment bestimmt man 4.75 eV.

10.3 Molekülorbitale

Aus der beispielhaft gemachten Betrachtung für H_2^+ und H_2 können wir ein allgemeines Aufbauprinzip für das elektronische System von zweiatomige Molekülen ableiten, das uns angibt, wie wir aus den atomaren Orbitalen Molekülorbitale bilden und dann die Elektronen in diese einsortieren müssen.

(i) Bilde aus den Atomorbitalen durch Linearkombination Molekülorbitale. Die Gesamtzahl der Molekülorbitale muss gleich der Zahl der verwendeten Atomorbitale sein.

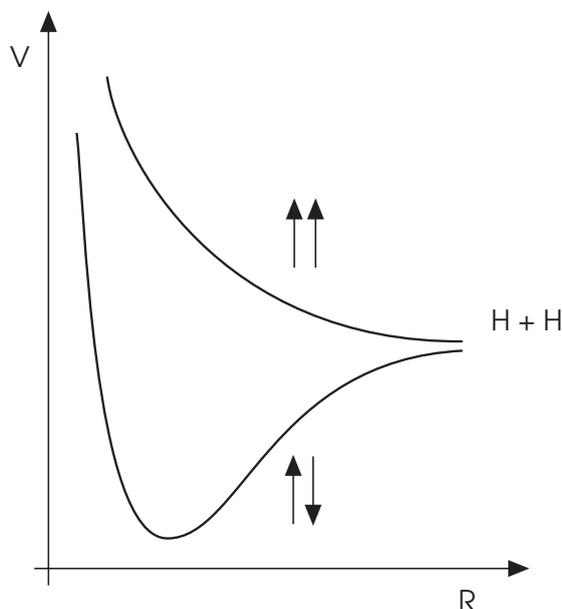


Abbildung 10.5: Potentialkuven für das Wasserstoff-Molekül. Die Elektronenspins sind entweder anti-parallel (untere Kurve) oder parallel (obere Kurve) orientiert.

(ii) Ordne die Molekülorbitale entsprechend nach aufsteigender Energie.

(iii) Füge die Elektronen in die Molekülorbitale beginnend mit demjenigen mit der niedrigsten Energie, wobei jedes Molekülorbital maximal zwei Elektronen aufnehmen kann. Beachte die Hund'sche Regel soweit möglich.

Dies soll an einigen Beispielen verdeutlicht werden. He_2^+ mit drei Elektronen hätte dann die Konfiguration $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)$, was man so lesen muss, dass das σ_{1s} -Orbital doppelt besetzt ist, und sich ein Elektron im σ_{1s}^* -Orbital befindet.

Für Atome der zweiten Periode gilt dann: Die $2s$ -Atomorbitale bilden Molekülorbitale ganz analog zu den $1s$ -Orbitalen. Die $2p$ -Orbitale formen unterschiedliche Molekülorbitale je nachdem, ob die Atomorbitale entlang der Molekülachse oder senkrecht dazu orientiert sind. Wir nehmen an, die z -Achse falle mit der Molekülachse zusammen. Dann kann man die $2p_z$ -Orbitale so kombinieren, dass sich ein bindendes σ_{2p} -Orbital ergibt und ein antibindendes σ_{2p}^* -Orbital (Abb. 10.6). Wir bezeichnen diese Orbitale mit σ , da sie zylindersymmetrisch zur Molekülachse sind und daher einen Bahndrehimpuls $\lambda = 0$ aufweisen.

Es sollte festgehalten werden, dass das Vorzeichen nicht die Ladung, sondern die Phase kennzeichnet. Die relative Phase der Wellenfunktionen bestimmt, ob eine bindende

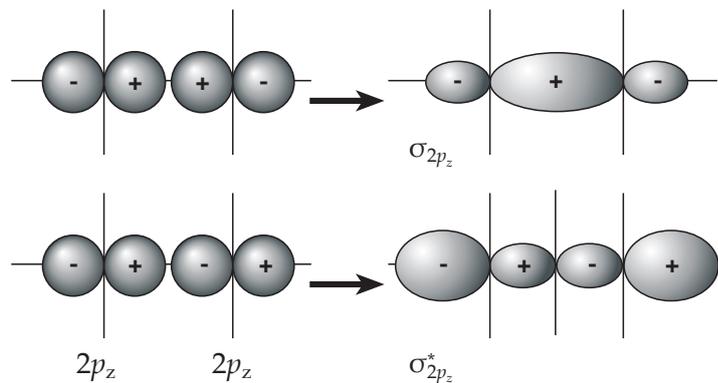


Abbildung 10.6: Bindende und anti-bindende Orbitale, die von zwei $2p_z$ -Orbitalen gebildet werden.

oder anti-bindende Gesamtwellenfunktion gebildet wird. Das bindende Orbital hat eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron zwischen den Kernen, während das anti-bindende eine Knotenfläche zwischen den Kernen aufweist.

Die beiden p_x -Atomorbitale, die senkrecht zur Molekülachse ausgerichtet sind, bilden, wenn kombiniert, ein bindendes π_{2p_x} - und ein anti-bindendes $\pi_{2p_x}^*$ -Molekülorbital, wie in Abb. 10.7 gezeigt. Letzteres weist eine Knotenfläche auf, die zwischen den beiden Kernen liegt und senkrecht zur Molekülachse verläuft. Diese Molekülorbitale sind nicht zylindersymmetrisch, sondern weisen eine Knotenfläche, die die Molekülachse enthält, auf, was einem Bahndrehimpuls von $\lambda = 1$ entspricht, weshalb man sie π -Orbitale nennt.

In der gleichen Weise werden π_{2p_y} -Orbitale aus den $2p_y$ -Atomorbitalen gebildet.

Die nächste Frage ist die nach der energetischen Abfolge dieser Molekülorbitale. Zwei Regeln sind zumeist gut erfüllt:

- (i) Der Mittelwert der Energie der bindenden und antibindenden Kombinationen liegt nahe bei dem Mittelwert der Energien der Atomorbitale.
- (ii) Die Energiedifferenz des bindenden, anti-bindenden Paares ist um so größer, je stärker die Atomorbitale überlappen.

Betrachten wir die homonuklearen zweiatomigen Moleküle, die aus Atomen der zweiten Periode gebildet werden, so überlappen die $1s$ -Orbitale kaum, und sowohl das bindende als auch das anti-bindende Orbital sind doppelt gefüllt. Sie tragen effektiv wenig zur Bindung bei. Das ist der Grund, warum die Chemie von den Valenzelektronen dominiert wird.

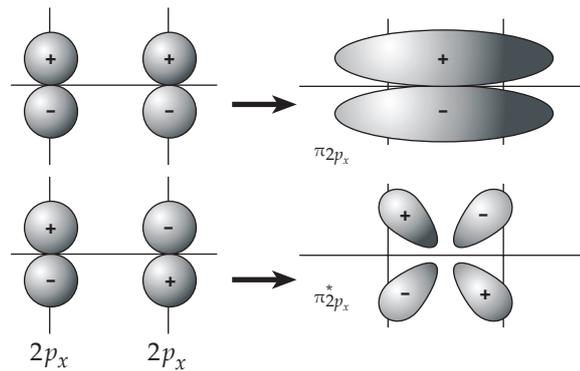


Abbildung 10.7: Bindende und anti-bindende Orbitale, die von zwei $2p_x$ -Orbitalen gebildet werden.

Li_2 und Be_2 verhalten sich ganz analog zu H_2 und He_2 . Für die Moleküle, die aus Atomen gebildet werden, die p -Elektronen enthalten, gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, wie die Molekülorbitale energetisch angeordnet sein können (Abb. 10.8). Die linke Variante gilt für die Moleküle B_2 bis N_2 und deren positive bzw. negative Ionen, während die rechte Variante für die Moleküle aus schwereren Atomen O_2 bis F_2 und deren positive bzw. negative Ionen gilt. Der Unterschied besteht darin, dass einmal die π_{2p} -Orbitale energetisch niedriger liegen, das andere Mal das σ_{2p} -Orbital. Normalerweise ist die Aufspaltung zwischen σ_{2p} und σ_{2p}^* größer als die zwischen π_{2p} und π_{2p}^* , weil der Überlapp für Orbitale, die entlang der Molekülachse gerichtet sind, größer ist als für solche, die senkrecht dazu gerichtet sind. Dies ergibt das Ergebnis, wie man es für O_2 bis Ne_2 findet.

Die magnetischen Eigenschaften von B_2 und C_2 zeigen, dass ihre Elektronenkonfigu-

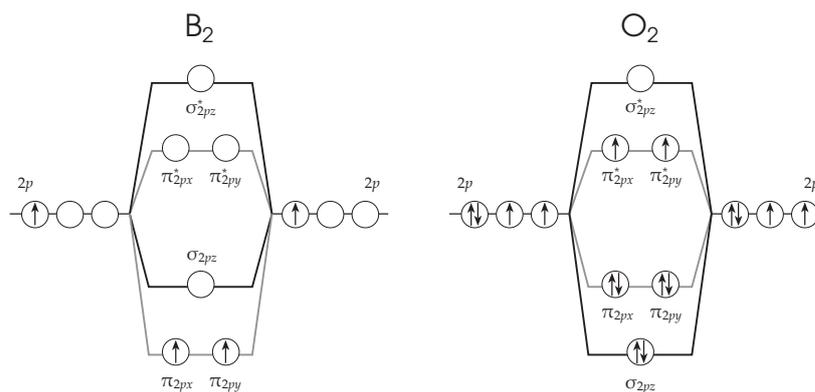


Abbildung 10.8: Korrelationsdiagramm für B_2 und O_2 .

ration nur mit dem linken Diagramm erklärt werden kann. Das Photoelektronenspektrum für N_2 zeigt, dass es auch zu dieser Gruppe gehört. Die Abweichung in den Fällen B_2 bis N_2 ist in der Elektron-Elektron-Abstoßung begründet. Die Elektronendichte des σ_{2s}^* - und des σ_{2p} -Orbitals ist jeweils entlang der Molekülachse konzentriert. Daher kostet es einen gewissen energetischen Preis, diese beiden Orbitale gleichzeitig zu füllen. Im Endeffekt führt dies dazu, dass es energetisch günstiger ist, zuerst das π_{2p} -Orbital zu besetzen, da dies mehr zu Ladungsdichte in Regionen entfernt von der Molekülachse führt, und erst später das σ_{2p} -Orbital. In der energetischen Abfolge der Orbitale macht sich dies so bemerkbar, dass sich das σ_{2s}^* - und das σ_{2p} -Orbital scheinbar abstoßen. Ersteres erscheint bei niedrigeren Energien als erwartet und letzteres bei höheren. Formal handelt es sich um einen Effekt zweiter Ordnung zwischen energetisch verschiedenen Orbitalen gleicher Symmetrie. Bislang hatten wir nur die Wechselwirkung zwischen energiegleichen Orbitalen zugelassen.

Am Ende der zweiten Periode, beginnend mit O_2 , ist die Kernladung groß genug, um die σ_{2s} - und σ_{2s}^* -Elektronen nahe genug an den Kernen zu binden, so dass die Wechselwirkung mit den Elektronen im σ_{2p} -Orbital nicht mehr so stark ist. Damit kommt es dann zu der "normalen" Abfolge der Orbitale.

Sowohl bei B_2 als auch bei O_2 werden die letzten beiden Elektronen der Hund'schen Regel folgend auf die beiden energetisch entarteten Orbitale verteilt, um die Spins parallel auszurichten. Daher sind B_2 und O_2 paramagnetisch.

10.4 Bindungsordnung

In der Molekülorbitaltheorie ergibt sich die Bindungsordnung aus der halben Differenz der Anzahl der Elektronen in bindenden und der anti-bindenden Orbitalen

$$\text{Bindungsordnung} = 1/2 (N_b - N_a). \quad (10.40)$$

Wir erkennen also aus Abb. 10.8., dass B_2 einfach gebunden ist und O_2 doppelt. N_2 hat Bindungsordnung 3. Wie man am Beispiel des B_2 und O_2 erkennt, fordert die Molekülorbitaltheorie nicht, dass zwei Elektronen in einem Orbital sind, um eine Bindung herzustellen. Dass die Molekülorbitaltheorie den Paramagnetismus und die Doppelbindung von O_2 erklären kann, ist eine ihrer Erfolge.

10.5 Heteronukleare zweiatomige Moleküle

Zweiatomige Moleküle wie CO und NO, die aus verschiedenen Elementen gebildet werden, erfordern nur eine leicht modifizierte Vorgehensweise bei der Konstruktion

der Molekülorbitale. Wie kann man aus ihren Orbitalen z.B. dem $2s$ -Orbital des Kohlenstoffs und dem $2s$ -Orbital des Sauerstoffatoms, gemeinsame Molekülorbitale konstruieren? Wieder betrachten wir eine Linearkombination der atomaren Wellenfunktionen, um ein bindendes Orbital ohne Knotenfläche

$$\sigma_{2s} = c_A \varphi_{2s}^A + c_B \varphi_{2s}^B \quad (10.41)$$

und ein anti-bindendes mit einer Knotenfläche

$$\sigma_{2s}^* = c'_A \varphi_{2s}^A - c'_B \varphi_{2s}^B \quad (10.42)$$

zu bilden, wobei A und B sich auf die unterschiedlichen Atome beziehen. Für den homonuklearen Fall konnten wir argumentieren, dass $c_a = c_B$ und $c'_a = c'_B$, da das Molekül symmetrisch sein sollte. Für den Fall unterschiedlicher Atome ist dies aber nicht anzunehmen. Man kann aber schnell einsehen, dass für den Fall, dass B elektronegativer ist als A, für das energetisch niedrigere Orbital gelten muss $c_a < c_B$, so dass das Elektron wahrscheinlicher in der Nähe des elektronegativeren Atoms ist. Für das energetisch ungünstigere σ_{2s}^* -Orbital gilt dann $c'_A > c'_B$.

Für unsere Korrelationsdiagramme heißt das, dass wir das Energieniveau des elektronegativeren Atoms relativ zu demjenigen des anderen Atoms nach unten verschieben müssen. Die Situation, wie sie sich damit für eine Reihe von heteronuklearen Molekülen aus Atomen der zweiten Periode ergibt, ist in Abb. 10.9 dargestellt. Das Diagramm kann nun mit Elektronen gefüllt werden. Als Beispiel sei CO gewählt, welches 10 Valenzelektronen hat. Seine Konfiguration wird $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p_z})^2$. Da sich 8 Elektronen in bindenden Orbitalen befinden und 2 in antibindenden, ist die Bindungsordnung des Moleküls 3. Kohlenmonoxid hat die stärkste Bindungsenergie (1070 kJ mol^{-1}) von allen zweiatomigen Molekülen aus Atomen der zweiten Periode. NO hat ein zusätzliches Elektron in einem π_{2p}^* -Orbital. Es ist daher paramagnetisch und hat die Bindungsordnung 2.5.

Es ist eine generelle Regel, dass in erster Näherung nur Atomorbitale miteinander mischen, die energetisch relativ nahe beieinander liegen und die von entsprechender Symmetrie sind. Im HF Molekül z.B. liegt das $1s$ -Orbital des F-Atoms zu niedrig in der Energie, um mit dem $1s$ -Orbital des Wasserstoffatoms wechselzuwirken. Das Gleiche gilt für das $2s$ -F-Orbital. Wenn wir versuchen, das Wasserstoff $1s$ -Orbital mit dem $2p_x$ - oder $2p_y$ -Orbital des F-Atoms zu kombinieren, ist der effektive Überlapp Null, da sich die Bereiche negativer und positiver Phase der p -Orbitale gegenseitig aufheben (Abb. 10.10). Damit bleibt nur das $2p_z$ -Orbital übrig, um es mit dem Wasserstoff $1s$ -Orbital zu kombinieren und σ und σ^* -Orbitale zu erhalten. Das daraus resultierende Korrelationsdiagramm ist in Abb. 10.11 gezeigt.

Die $2s$ -, $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitale des Fluor mischen nicht mit dem Wasserstoff $1s$ -Orbital. Sie verbleiben daher als atomare, nichtbindende Orbitale. Elektronen in diesen Orbita-

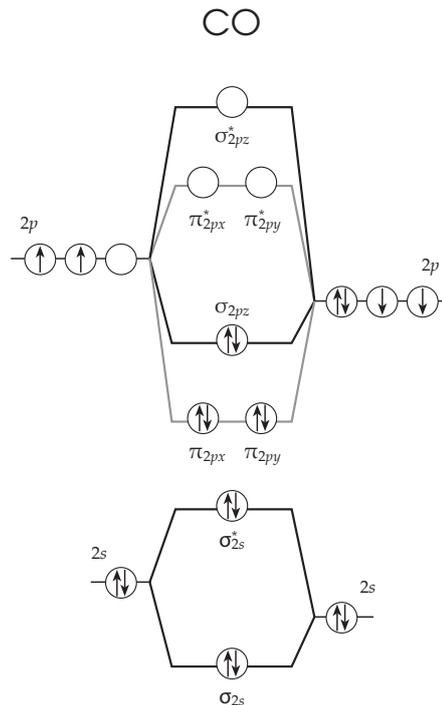


Abbildung 10.9: Korrelationsdiagramm für heteronukleare zweiatomige Moleküle. Die atomaren Orbitale sind für das elektronegravere Atom nach unten verschoben. Die Anzahl der Elektronen in der Zeichnung entspricht der im CO-Molekül.

len tragen nicht signifikant zur chemischen Bindung bei. Da atomares Fluor elektronegativer als Wasserstoff ist, liegt sein $2p$ -Orbital energetisch tiefer als das Wasserstoff $1s$ -Orbital. Das σ -Orbital hat daher mehr Fluor $2p_z$ -Charakter, wohingegen das σ^* -Orbital mehr dem Wasserstoff $1s$ -Orbital ähnlich ist. Nachdem wir die acht Elektronen in das Schema einsortiert haben, erhalten wir eine Konfiguration, die sich als $(2s_F)^2(2p_F)^4(\sigma)^2$ notieren lässt. Die Bindungsordnung ist damit 1, da sie durch die nicht-bindenden Orbitale nicht beeinflusst wird. Die Elektronen im σ -Orbital haben die größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Umgebung des F-Atoms. Daher hat HF ein Dipolmoment, was man schreiben kann als $H^{+\delta}F^{-\delta}$.

Wenn wir das Wasserstoffatom durch ein elektropositiveres Atom wie Na oder K ersetzen, wird dessen Energie des äußeren s -Orbitals höher sein als für Wasserstoff, da die Ionisierungsenergie kleiner ist. In diesem Fall wird das σ -Orbital noch mehr einem $2p_z$ -F-Orbital ähneln. D.h. der Koeffizient c_F der Fluor-Wellenfunktion wird nahe 1 sein, während derjenige für die Alkaliwellenfunktion c_A sehr klein ist. In diesem Grenzfall wird die Elektronenkonfiguration $(2s_F)^2(2p_F)^6$, was man als ionischen Zustand Na^+F^- bzw. K^+F^- betrachten kann. Daher ist die Größe der Koeffizienten der molekularen Or-

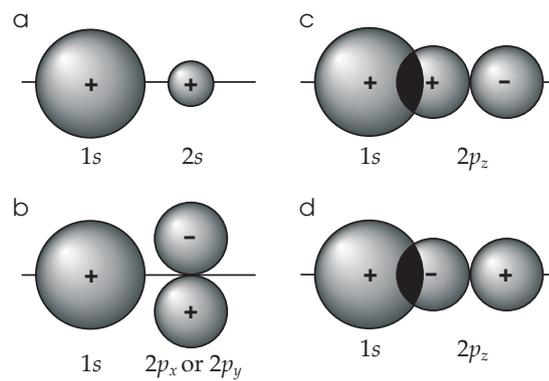


Abbildung 10.10: Überlapp der atomaren Orbitale in HF. *a* und *b* sind nicht-bindend. *c* ist bindend und *d* anti-bindend.

bitale eng verbunden mit dem ionischen bzw. kovalenten Charakter der Bindung und dem Dipolmoment.

Da die Reihenfolge der Molekülorbitale oft wechselt, ziehen es viele Autoren vor, Orbitale gleicher Symmetrie von unten durchzuzählen. Was wir hier im Falle des CO σ_{2p} genannt haben, wäre dann das 5σ -Orbital, und was wir σ_{2p}^* genannt haben, das $6\sigma^*$ -Orbital.

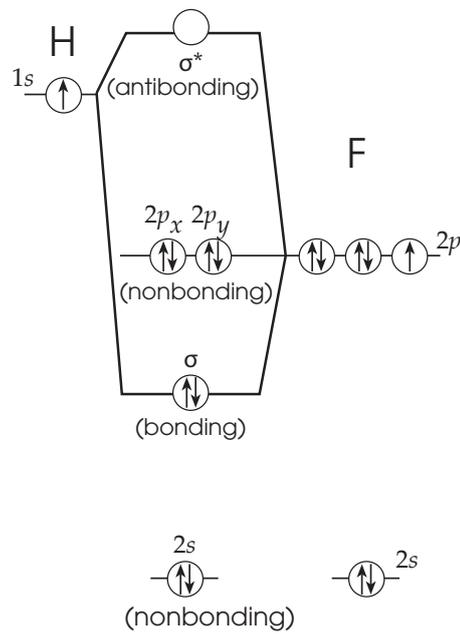


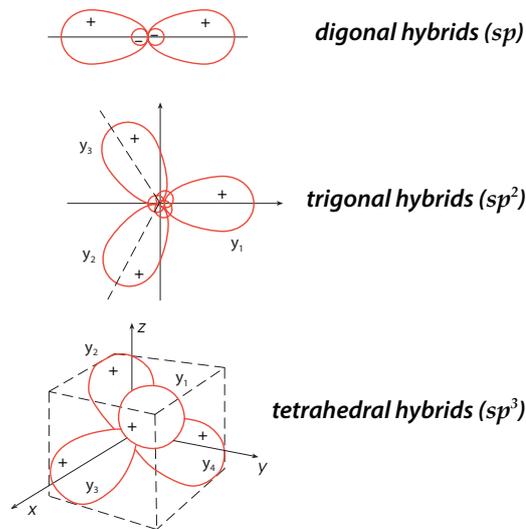
Abbildung 10.11: Korrelationsdiagram für HF.

11 Polyatomare Moleküle

Es gibt zwei konzeptionelle Vorgehensweisen, um Bindungen in polyatomaren Molekülen zu beschreiben. Bei der ersten geht man von delokalisierten Orbitalen aus, wobei den Elektronen Wellenfunktionen zugeordnet sind, die sich über das ganze Molekül ausdehnen. Diese Molekülorbitale werden formal durch Linearkombination von atomaren Orbitalen gebildet. Deren energetische Ordnung wird bestimmt und dann werden die Elektronen nach dem Aufbauprinzip eingeordnet. Ionische oder elektronisch angeregte Zustände können beschrieben werden, indem Elektronen in verschiedene Orbitale des gleichen Korrelationsdiagramms plaziert werden. Ein Problem dieser Sichtweise ist von grundlegend chemischer Natur. Bindungen zwischen zwei speziellen Atomen haben ziemliche universelle Eigenschaften, wie die Bindungslänge oder Bindungsstärke, die experimentell weitgehend unabhängig von dem weiteren Aufbau des Moleküls gefunden werden. Frage: Falls Elektronen durch molekulare Orbitale beschrieben werden müssen, die sich über das ganze Molekül ausdehnen, warum sind dann die Eigenschaften der Bindung fast nur von den unmittelbar involvierten Atomen abhängig?

Es sind solche Argumente, die einen zweiten Ansatz rechtfertigen. Er verwendet Molekülorbitale, die lokalisiert sind, entweder als Bindungsorbitale zwischen zwei Atomen oder aber als freie Elektronenpaare an individuellen Atomen.

Welche Beschreibung ist besser? Jede der beiden Methoden hat Vorteile. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen dadurch, wie sie die Korrelation zwischen verschiedenen Elektronen behandeln. Im delokalisierten Bild bewegen sich die Elektronen unabhängig voneinander, so dass eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht, mehrere Elektronen im gleichen Raumelement zu finden. In der Realität wird die Elektron-Elektron-Repulsion diese Wahrscheinlichkeit einschränken. Daraus resultiert eine Korrelation der Bewegung einzelner Elektronen. Das lokalisierte Bild berücksichtigt dies, indem es die Elektronen von vornherein an bestimmten Bindungen lokalisiert. Das delokalisierte Bild unterschätzt daher die Bedeutung der Elektronenkorrelation, während das Bild lokalisierter Bindungen sie überschätzt. Die Wirklichkeit liegt irgendwo in der Mitte, und es sind akkurate Rechenmethoden entwickelt worden, die von einem der Modelle ausgehen und bestimmte Korrekturen einfügen.

Abbildung 11.1: Haupttypen der sp -Hybridisierung.

11.1 Hybridisierung

Im vorigen Kapitel hatten wir die Regel angewandt, dass nur Orbitale gleicher Symmetrie, die energetisch nahe beieinander liegen, miteinander wechselwirken. Weitere Wechselwirkungen hatten wir dann als Korrekturen höherer Ordnung aufgefasst. Das ist nicht immer die angemessenste Vorgehensweise. Beim Kohlenstoff-Atom sind von dessen vier Valenzelektronen zwei im $2s$ -Zustand und die letzten zwei auf zwei der drei Zustände $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ verteilt. Allerdings ist die Aufspaltungsenergie zwischen dem $2s$ - und $2p$ -Zustand mit 4 eV nicht allzu groß. Es gibt einen angeregten Zustand, bei dem ein $2s$ -Elektron in einen $2p$ -Zustand übergeht. Betrachten wir nun diese Zustände genauer, wenn auf ein Elektron äußere Kräfte wirken, z.B. wenn wir Wasserstoffatome in die Nähe bringen. Dann kann die zwischen den $2s$ - und $2p$ -Elektronen bestehende Energieaufspaltung durch die äußeren Kräfte kompensiert werden, so dass dann die Zustände praktisch entartet sind.

Wie wir bislang gelernt haben, müssen für einen solchen Fall neue Wellenfunktionen als Linearkombination der alten gebildet werden. Aus den Wellenfunktionen des angeregten Kohlenstoffatoms kann man die vier Funktionen

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= \frac{1}{2} (\varphi_s + \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z}) \\
 \psi_2 &= \frac{1}{2} (\varphi_s + \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z}) \\
 \psi_3 &= \frac{1}{2} (\varphi_s - \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z}) \\
 \psi_4 &= \frac{1}{2} (\varphi_s - \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z})
 \end{aligned} \tag{11.1}$$

bilden. Diese Funktionen bilden eine tetragonale Struktur. Jede der Funktionen ist unsymmetrisch hinsichtlich des Ursprungs, in dem der Kohlenstoffatomrumpf sitzt. Jede einzelne der Wellenfunktionen kann nun benutzt werden, um entsprechende Wasserstoff-Atome zu binden. Greifen wir z.B. die Ecke 1 heraus und bezeichnen die Wellenfunktion φ_1 genauer mit φ_{C1} und die des Wasserstoffatoms mit φ_{H1} . Ähnlich wie beim Wasserstoff-Molekül ist nun nach der LCAO-Methode eine Wellenfunktion für die an der Bindung teilnehmenden Elektronen in der Form

$$\psi = \varphi_{C1} + c \varphi_{H1} \quad (11.2)$$

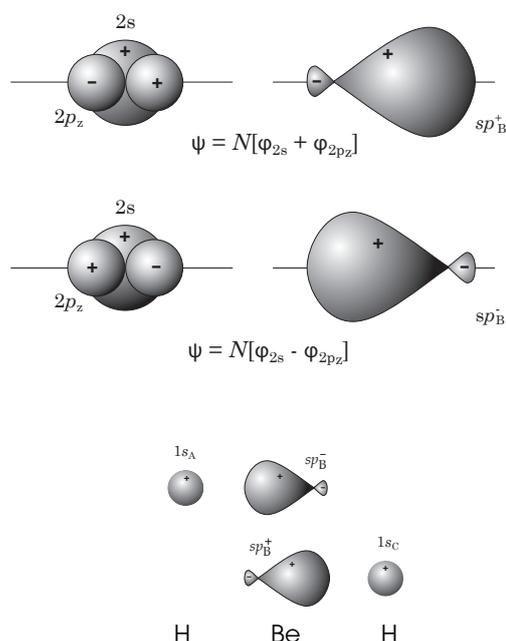
anzusetzen. Als Nächstes wäre c von uns zu bestimmen. Da das Kohlenstoff- und das Wasserstoff-Atom verschieden sind, wird $c \neq 1$ sein. Auf diese Weise kann die Tetraeder Struktur von Methan erklärt werden. Aber auch dem Ammoniak liegt eine sp^3 -Hybridisierung zugrunde. Von den fünf Elektronen des Stickstoffs sind drei in den Bindungen mit den Wasserstoff-Atomen involviert, während die beiden anderen ein freies Elektronenpaar bilden. Es ist daher nicht erstaunlich, dass der H-N-H Bindungswinkel mit 107.3° nahe am Tetraederwinkel von 109.5° liegt.

Die eben besprochene tetragonale Hybridisierung ist nicht die einzige Art der Hybridisierung. Eine andere ist die der digonalen Hybridisierung, wie sie z.B. bei BeH_2 vorkommt. Hier werden das $2s$ - und $2p_z$ -Orbital zu zwei sp -Hybriden gemischt (Abb. 11.2). Die Elektronen sind so lokalisiert, dass es viel wahrscheinlicher ist, sie auf gegenüberliegenden Seiten des Be-Atoms zu finden.

Beim Kohlenstoff ist noch eine andere Hybridisierung möglich, nämlich die trigonale, bei der die Wellenfunktionen von s -, p_x - und p_y - Orbitalen drei Vorzugsrichtungen in einer Ebene durch geeignete Linearkombination bilden

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \left(\varphi_s + \sqrt{2} \varphi_{p_x} \right) \\ \psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \left(\varphi_s + \sqrt{\frac{3}{2}} \varphi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}} \varphi_{p_y} \right) \\ \psi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \left(\varphi_s - \sqrt{\frac{3}{2}} \varphi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}} \varphi_{p_y} \right). \end{aligned} \quad (11.3)$$

Ein Beispiel für diese sp^2 -Hybridisierung ist das Ethylen, C_2H_4 . Um die Jahrtausendwende war das C_{60} "Buckminster-Fulleren" sehr populär, für dessen Entdeckung 1996 der Nobel-Preis für Chemie an [R. Curl](#), [H. Kroto](#) und [R. Smalley](#) vergeben wurde. Alle Bindungen in diesem Molekül beruhen auf der sp^2 -Hybridisierung. Das gleiche gilt auch für Graphene, das den Fullerenen im letzten Jahrzehnt den Rang abgelaufen hat und für dessen Präparation [A. Geim](#) und [K. Novoselov](#) 2010 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden.

Abbildung 11.2: Hybridorbitale in BeH_2 .

11.2 Delokalisierte Molekülorbitale

Es ist nicht immer möglich, sich die Elektronen als räumlich lokalisiert zwischen zwei Atomen vorzustellen. Es gibt viele Beispiele für die Delokalisierung in konjugierten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen. Das prominenteste ist Benzol. Hier sp^2 -hybridisieren die Kohlenstoffatome zuerst und bilden einen ebenen Ring mit lokalisierten Bindungsorbitalen mit σ -Charakter. Die atomaren p_z -Orbitale strecken ihre Keulen nach oben und unten, senkrecht zu dieser Ebene (Abb. 11.3). Da diese Orbitale überlappen, bilden sie ein delokalisiertes Molekülorbital. Wir können dieses π -Orbital als eine Linearkombination von atomaren Zuständen schreiben, wie wir es für das H_2^+ -Ion taten

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + c_4\varphi_4 + c_5\varphi_5 + c_6\varphi_6, \quad (11.4)$$

wobei jedes φ_i einem atomaren p_z -Orbital entspricht und die c_i die entsprechenden Gewichtungskoeffizienten sind. Ganz analog zum H_2^+ -Ion müssen wir die Coulomb-Integrale

$$H_{ii} = \int \varphi_i^* \tilde{\mathcal{H}} \varphi_i \, d\tau, \quad (11.5)$$

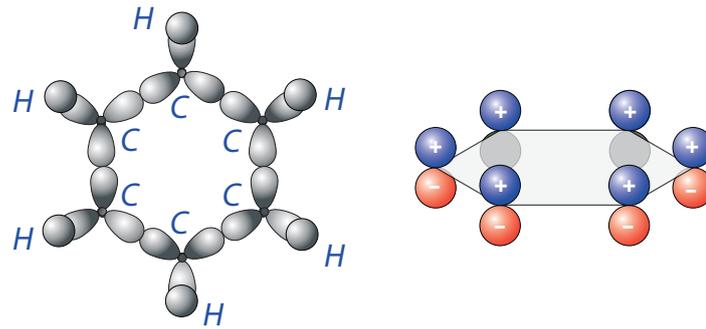


Abbildung 11.3: Orbitale auf Grund der sp^2 -Hybridisierung (links) und atomare p_z -Orbitale (rechts) des Benzols.

die Austausch-Integrale ($i \neq j$)

$$H_{ij} = \int \varphi_i^* \tilde{H} \varphi_j \, d\tau \quad (11.6)$$

und die Überlapp-Integrale

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j \, d\tau \quad (11.7)$$

berechnen, nur dass wir diesmal nicht eine 2x2-Matrix, sondern eine 6x6-Matrix erhalten

$$\begin{bmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{21} - S_{21}E & H_{31} - S_{31}E & \dots & \dots & H_{61} - S_{61}E \\ H_{12} - S_{12}E & H_{22} - S_{22}E & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & H_{33} - S_{33}E & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & H_{44} - S_{44}E & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & H_{55} - S_{55}E & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & H_{66} - S_{66}E \end{bmatrix} \cdot \quad (11.8)$$

An dieser Stelle machen wir Gebrauch von einer Näherung, die von [Erich Hückel](#) (b. 9. Aug. 1896, Berlin – d. 16. Feb. 1980, Marburg) eingeführt wurde, und die besagt:

- (i) $H_{ii} = \alpha$ für alle Werte von i
- (ii) $H_{ij} = \beta$ für $i \neq j$ und i und j sind Nachbaratome
- (iii) $H_{ij} = 0$ für $i \neq j$, die nicht benachbart sind
- (iv) $S_{ii} = 1$
- (v) $S_{ij} = 0$ für $i \neq j$.

Dies bedeutet, dass wir den Überlapp zwischen den Orbitalen vernachlässigen und nur die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn betrachten. Die Näherung nach Hückel ist eine drastische Vereinfachung, erlaubt aber dennoch ein qualitatives, oft semi-quantitatives Verständnis. Sie ist auf π -Orbitale beschränkt. Die Schwere der Näherung, die hier vorgenommen wird, erkennt man am besten, wenn man bedenkt, dass bei einem C-C-Abstand von 1.4 Å, wie er typisch für ein π -System ist, S_{ij} für Nachbaratome einen Wert von ca. 0.25 hat. Trotzdem wird dieser Term vernachlässigt.

Damit vereinfacht sich unsere Matrix zu

$$\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{bmatrix}. \quad (11.9)$$

Das Produkt aus dieser Matrix mit ψ muss Null ergeben. Die sechs Lösungen E_A bis E_F dieses Problems ergeben sich aus der Säkulargleichung. Durch Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung erhalten wir dann die Koeffizienten c_i .

Der niedrigste Eigenzustand hat die Wellenfunktion

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6). \quad (11.10)$$

Table 11.1 führt die c_i für die untersten Eigenzustände – ohne dass wir die Normierung beachtet hätten – und die zugehörigen Orbitalenergien auf. Dabei ist festzuhalten, dass sowohl α als auch β negativ sind und sich aus den oben betrachteten Integralen ergeben. Wie man sieht, hat der unterste Zustand eine 6-zählige Drehsymmetrie.

Jeder dieser Zustände kann zwei Elektronen mit antiparallelem Spin aufnehmen. Von den 6 x 4 Valenzelektronen der Kohlenstoffatome und den 6 Elektronen der Wasserstoffatome, werden jeweils 12 von den σ -Bindungen der lokalisierten C-C- und C-H-

Tabelle 11.1: Die untersten drei Wellenfunktionen des Benzol und deren zugehörige Energien (ohne Normalisierung).

	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	E_n
ψ_A	1	1	1	1	1	1	$\alpha + 2\beta$
ψ_B	1	2	1	-1	-2	-1	$\alpha + \beta$
ψ_C	-1	0	1	1	0	-1	$\alpha + \beta$

Bindungen, die aufgrund der sp^2 -Hybridisierung gebildet werden, aufgenommen. Damit ergibt sich, dass das ψ_A - und die entarteten Orbitale ψ_B und ψ_C , die beide bindend sind, zusammen 6 Elektronen enthalten (Abb. 11.4). Die antibindenden ψ_D -, ψ_E - und ψ_F -Orbitale sind unbesetzt. Diese Konfiguration ist extrem stabil. Diese Interpretation in Molekülorbitalen ergibt automatisch den delokalisierten Charakter der Wellenfunktionen. Der Beitrag zu Gesamtbindungsenergie beträgt

$$E = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta. \quad (11.11)$$

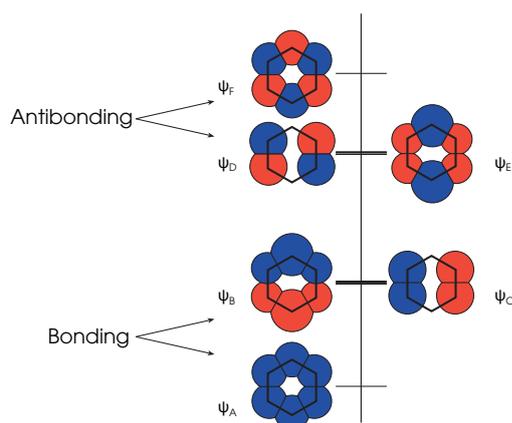


Abbildung 11.4: Molekülorbitale des Benzol. Die rote und blaue Farbe markiert die unterschiedliche Phase der Wellenfunktion.

Hätten wir dagegen lokalisierte Molekülorbitale der Form $c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$ verwendet, um die Benzolstruktur zu bilden, hätten wir eine wesentlich höhere Energie, d.h. kleinere Bindungsenergie, berechnet. Die Energie dreier lokalisierter Doppelbindungen beträgt $6\alpha + 6\beta$. D.h. der Beitrag der Delokalisierung ist somit 2β . Dafür ergibt sich ein thermodynamischer Wert von 152 kJ mol^{-1} .

Die Lage der Orbitale kann im Photoelektronenspektrum beobachtet werden (Abb. 11.5). Die mit $1e_{1g}$ und $1a_{2u}$ bezeichneten Signale kommen aus dem π -Elektronensystem. Das mit $3e_{2g}$ bezeichnete von den σ -Bindungen.

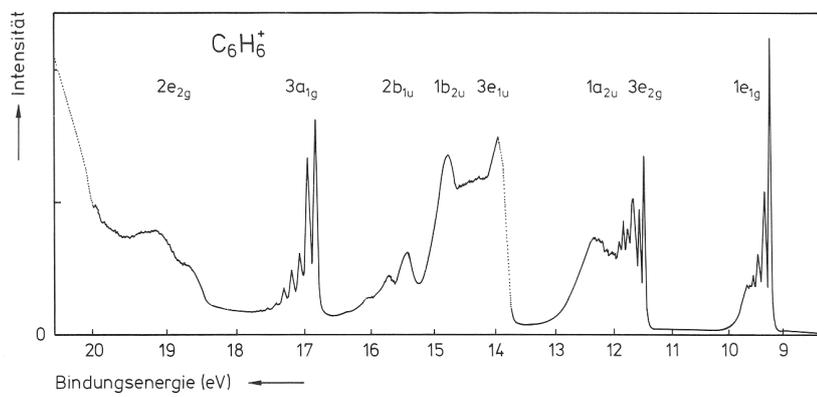


Abbildung 11.5: Photoelektronenspektrum des Benzol. (L. Karlsson *et al.*, *Physica Scripta* 14, 230 (1976))

12 Das Mehrelektronenproblem der Quantenchemie

Wie wir in den vorherigen Kapiteln gesehen haben, stellt die Lösung der Schrödinger-Gleichung für alle chemisch interessanten Systeme, d.h. solche mit mehreren Elektronen, ein umfängliches Problem dar. Die eigentliche Schwierigkeit liegt in den Termen der Schrödinger-Gleichung begründet, die die Elektron-Elektron-Wechselwirkung beschreiben. Wir haben uns bislang aufgrund des jeweiligen Systems mit intuitiv (mehr oder minder) naheliegenden Ansätzen beholfen. In diesem Abschnitt wollen wir dieses Problem allgemeiner betrachten und Lösungswege diskutieren.

12.1 Das Variationsprinzip

In den vorherigen Kapiteln haben wir versucht, eine Lösung für die Schrödinger-Gleichung mit Hilfe der Störungstheorie zu finden. Das ist nicht immer der beste Zugang, vor allem wenn quantitativ sinnvolle Lösungen gesucht werden. Daher gibt es noch eine grundsätzlich andere Herangehensweise. Wir gehen wieder von der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung aus

$$\mathcal{H}\psi = E\psi. \quad (12.1)$$

Sodann multiplizieren wir beide Seiten von links mit ψ^* und integrieren über alle Koordinaten, von denen ψ abhängt. Wir erhalten dann

$$E = \frac{\int \psi^* \mathcal{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau}, \quad (12.2)$$

da E einfach eine reelle Zahl ist.

Da der Hamilton-Operator \mathcal{H} derjenige Operator ist, der zur Observablen Gesamtenergie gehört, ist E in der obigen Glg. nichts anderes als der Erwartungswert der Energie, der im vorliegenden Fall identisch mit einem Energie-Eigenwert der Schrödinger-Gleichung ist.

Was passiert aber, wenn wir für ψ nicht eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, sondern eine andere Funktion verwenden. Nehmen wir mal an, wir wissen die richtige

Lösung der Schrödinger-Gleichung nicht, haben aber eine Funktion, von der wir annehmen, sie sei eine gute Näherung. Dann hat der Ausdruck (12.2) wieder die Dimension einer Energie; er muss aber nicht ein Eigenwert der Schrödinger-Gleichung sein. Über diese lässt sich in diesem Zusammenhang eine sehr wichtige Aussage machen.

Wenn wir statt der richtigen Lösung (Eigenfunktion) für den Grundzustand eine andere Funktion verwenden, so liegt deren zugehöriger Erwartungswert der Energie stets höher als derjenige (Eigenwert) der richtigen Lösung.

Es ist recht einfach diese Aussage zu beweisen. ψ sei unsere Näherungslösung und die φ_i seien die Eigenfunktionen von \mathcal{H} mit den Eigenenergien E_i . Dann wissen wir, dass wir auf jeden Fall ψ als Linearkombination der Eigenfunktionen ausdrücken können

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i. \quad (12.3)$$

Setzen wir dies in (12.2) ein, so erhalten wir

$$\epsilon = \frac{\int [\sum_i c_i \varphi_i] \mathcal{H} [\sum_i c_i \varphi_i] d\tau}{\int \sum_i c_i \varphi_i \sum_i c_i \varphi_i d\tau} \quad (12.4)$$

$$= \frac{\sum_i c_i^2 \int \varphi_i \mathcal{H} \varphi_i d\tau + \sum_{i \neq j} c_i c_j \int \varphi_i \mathcal{H} \varphi_j d\tau}{\sum_i c_i^2 \int \varphi_i \varphi_i d\tau + \sum_{i \neq j} c_i c_j \int \varphi_i \varphi_j d\tau}. \quad (12.5)$$

Da $\mathcal{H} \varphi_i = E_i \varphi_i$ und $\int \varphi_i \varphi_j d\tau = \delta_{ij}$, ergibt sich

$$= \frac{\sum_i c_i^2 E_i}{\sum_i c_i^2}. \quad (12.6)$$

Dies können wir umschreiben zu

$$= \frac{E_0 \sum_i c_i^2 + \sum_{i \geq 1} c_i^2 (E_i - E_0)}{\sum_i c_i^2} \quad (12.7)$$

$$= E_0 + \sum_{i \geq 1} \frac{c_i^2}{\sum_i c_i^2} (E_i - E_0), \quad (12.8)$$

wobei E_0 die Energie des Grundzustandes sein soll. Da alle anderen E_i größer sind, muss der 2. Summand größer als Null sein, womit unsere Aussage bewiesen ist.

Dieses Prinzip ist Ausgangspunkt einer Reihe von Verfahren, die dazu dienen, die Lösung der Schrödinger-Gleichung zu finden. Wir können jetzt ein Kriterium angeben, um zwei Näherungen miteinander zu vergleichen. Eine Näherung ist um so besser, je kleiner der zugehörige Energiewert ist. Wir können daher mit einer Näherungslösung starten, und ausgehend von dieser mit Hilfe mathematischer Verfahren diejenige Lösung suchen, die die Energie minimiert. Dabei werden wir uns (schrittweise) der eigentlichen Lösung annähern. Man nennt daher das hier formulierte Prinzip *Variations-Prinzip*.

12.2 Hartree-Fock

Wir hatten oben gesehen, dass es oftmals nützlich ist, statt der eigentlichen Wellenfunktion, die von allen relevanten Koordinaten abhängt, Produkte aus Eielektronen-Wellenfunktionen zu betrachten. Als Ergebnis hatten wir jeweils eine Determinante erhalten, mit deren Hilfe wir dann die Lösungen bestimmt haben.

Für jedes Elektron j haben wir also Wellenfunktionen φ , die sich durch Quantenzahlen, die wir allgemein q nennen wollen, unterscheiden. Des Weiteren müssen wir uns über den Spin Gedanken machen, mit dem wir im Rahmen dieser Vorlesung immer etwas nachlässig umgegangen sind. Ein Elektron kann einen Zustand einnehmen, bei dem der Spin nach oben zeigt, oder einen Spin-nach-unten-Zustand. Wir wollen diese Zustände mit φ und $\tilde{\varphi}$ bezeichnen. Dem Elektron j stehen also Zustände der Form

$$\varphi_q(\mathbf{r}_j) \tag{12.9}$$

und

$$\tilde{\varphi}_q(\mathbf{r}_j) \tag{12.10}$$

zur Verfügung. Die Gesamtwellenfunktion besteht dann aus einer Summe aller Permutationen von Produkten dieser Wellenfunktion. Wir können dies als Determinante schreiben

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \tilde{\varphi}_1(r_1) & \dots & \tilde{\varphi}_N(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \tilde{\varphi}_1(r_2) & & \\ \dots & & & \dots \\ \varphi_1(r_N) & & \dots & \tilde{\varphi}_N(r_N) \end{vmatrix}. \tag{12.11}$$

Wir erkennen als einfachsten Fall den Ausdruck wieder, den wir für das H_2 -Problem verwendet hatten

$$\varphi_A(r_1)\varphi_B(r_2) - \varphi_A(r_2)\varphi_B(r_1). \tag{12.12}$$

Allerdings sind wir damals mit dem Spin etwas unvorsichtiger umgegangen. Die obige Determinante hat noch eine weitere Eigenschaft, die wir als notwendig erkannt hatten. Vertauschen wir zwei Zeilen, so ändert die Determinante ihr Vorzeichen. D.h. die Gesamtwellenfunktion ist antisymmetrisch, wie wir es aufgrund des Pauli-Prinzips verlangt hatten. Diese Determinante nennt man *Slater-Determinante*.

Um uns das Leben etwas einfacher zu machen, renumerieren wir die Wellenfunktionen mit einem einheitlichen Index k , der die Quantenzahlen q und den Spin berücksichtigt.

Als nächstes berechnen wir den Erwartungswert der Energie

$$\bar{E} = \left\langle \int \psi^* \mathcal{H} \psi \, d\tau \right\rangle, \tag{12.13}$$

wobei die eckigen Klammern sich auf die Spinfunktionen beziehen. Die Auswertung des Integrals ist eine langwierige Fleißarbeit, so dass wir einfach das Ergebnis angeben

$$\bar{E} = \sum_k H_{kk} + \frac{1}{2} \sum_{k,k'} (V_{kk',kk'} - V_{kk',k'k}), \quad (12.14)$$

wobei

$$H_{kk} = \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \varphi_k(\mathbf{r}) d\tau \quad (12.15)$$

und

$$V_{kk',kk'} = \left\langle \int \varphi_k^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{k'}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_k(\mathbf{r}_1) \varphi_{k'}(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right\rangle \quad (12.16)$$

und

$$V_{kk',k'k} = \left\langle \int \varphi_k^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{k'}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{k'}(\mathbf{r}_1) \varphi_k(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right\rangle. \quad (12.17)$$

In den verschiedenen Termen können wir leicht alte Bekannte wieder erkennen. Bei (12.16) handelt es sich um die Wechselwirkung der Ladungsdichte des Elektrons (1) im Zustand k mit der Ladungsdichte des Elektrons (2) im Zustand k' . Klassisch wäre dies die Coulombsche Wechselwirkungsenergie. Glg. 12.17 ist eine Verallgemeinerung der Austauschwechselwirkung. Der Vorfaktor $1/2$ der zweiten Summe kommt daher, dass jedes Paar k, k' in der Summe zweimal vorkommt.

Die Spinfunktionen komplizieren das Ganze nur formal, da die nach oben gerichteten Funktionen orthogonal zu den nach unten gerichteten sind. Wir erhalten damit, dass

$$V_{kk',kk'} = V_{qq',qq'}, \quad (12.18)$$

wobei k und k' Funktionen unterschiedlicher Spinorientierung sein können, und dass

$$V_{kk',k'k} = V_{qq',q'q}, \quad (12.19)$$

wobei aber k und k' Funktionen gleicher Spinorientierung sein müssen, ansonsten ist der Ausdruck identisch Null.

Wir wollen uns nun das Leben einfach machen und einen Spezialfall betrachten, nämlich, dass unser System gleich viele Elektronen beider Spinorientierungen hat. Betrachten wir also unter dieser Voraussetzung die Energieausdrücke in (12.14) genauer. Der Energieausdruck (12.15) kommt zweimal mit gleichen Quantenzahlen q aber unterschiedlichen Spinorientierungen vor. Statt über k können wir daher über q summieren, und das Ergebnis mit 2 multiplizieren. Da die Coulomb-Wechselwirkung zwischen

Elektronen beliebigen Spins wirkt, gibt die doppelte Summe den Faktor 4. Die Austauschwechselwirkung tritt nur zwischen Elektronen gleicher Spinorientierung auf, daher ergibt sich hier der Faktor 2. Insgesamt finden wird

$$\bar{E} = 2 \sum_q H_{qq} + \sum_{q,q'} (2V_{qq',qq'} - V_{qq',q'q}). \quad (12.20)$$

Aufgrund des Variationsprinzips wollen wir nun diesen Ausdruck minimieren. Variation nach einer Wellenfunktion heißt, dass wir formal nach $\psi_q(\mathbf{r}_1)$ differenzieren und die Integration über $d\tau_1$ fallen lassen. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\mathbf{r}_1) \psi_q(\mathbf{r}_1) + 2 \sum_{q'} \int |\psi_{q'}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_2 \psi_q(\mathbf{r}_1) \\ - \sum_{q'} \int \psi_{q'}^*(\mathbf{r}_2) \psi_q(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_2 \psi_{q'}(\mathbf{r}_1) = \epsilon_q \psi_q(\mathbf{r}_1), \end{aligned} \quad (12.21)$$

wobei die ϵ_q sogn. Lagrange'sche Multiplikatoren sind, die von den Nebenbedingungen herrühren und berücksichtigen, dass die $\psi_q(\mathbf{r}_1)$ nicht voneinander unabhängig sind. Diese Gleichung kann als eine Art neue Schrödinger-Gleichung aufgefasst werden. Der erste Term ist dann der Hamilton-Operator für das Elektron (1) im Feld der Atomkerne, der zweite Term die Coulomb-Wechselwirkung mit dem Elektron (2) im Zustand q' und der dritte Term die Austauschwechselwirkung. Aus dieser Interpretation folgt, dass ϵ_q die Energie des Elektrons im Quantenzustand q ist. Dabei setzten wir für die Wechselwirkung mit den anderen Elektronen einen über die Wellenfunktionen gemittelten Ausdruck ein.

Wir haben die *Hartree-Fock-Gleichung* hier für den Fall gepaarter Elektronen hergeleitet, ganz Analoges lässt sich aber auch für den Fall ungepaarter Elektronen tun, wobei sich allerdings mehr Terme ergeben.

Diese Gleichung kann nun nach einer Methode, die als 'self-consistent field'-Methode (SCF) bezeichnet wird, gelöst werden. Hierzu nimmt man im ersten Schritt an, dass man die Wellenfunktionen ψ_q bereits, zumindest näherungsweise, kennt. Im nächsten Schritt setzt man diese Wellenfunktionen ψ_q in die Ladungsdichte und die Austauschintegrale ein, während die Wellenfunktionen, die hinter \mathcal{H} und den Integralen stehen, als neu zu bestimmend angesehen werden. Man löst damit den Satz von Gln. 12.21 und erhält verbesserte Wellenfunktionen ψ_q . Mit diesen beginnt man dann die Schleife von vorne. Dieses Verfahren wird so lange fortgesetzt wie praktikabel, oder bis sich die Wellenfunktionen und Energien nicht mehr signifikant ändern. Damit ergibt sich dann ein selbstkonsistenter Satz von Wellenfunktionen.

Das Hartree-Fock-Verfahren, das die Slater-Determinante zum Ausgangspunkt hat, ist wohl das am meisten verwandte Verfahren in der Quantenchemie. Dadurch können die Wechselwirkungseffekte der einzelnen Elektronen mit den Atomkernen exakt und



Abbildung 12.1: Walter Kohn und John Pople, Chemie-Nobel-Preis-Träger 1998.

die Wechselwirkungseffekte der Elektronen untereinander pauschal genähert werden. Dieses Verfahren berücksichtigt aber nicht die Korrelation der Bewegung der einzelnen Elektronen. Man macht sich leicht klar, dass die Gesamtenergie kleiner wird, wenn man den Elektronen erlaubt, sich gegenseitig auszuweichen. Dies gilt nicht nur für Elektronen gleichen Spins, sondern auch für solche unterschiedlichen Spins, da sie sich gegenseitig abstoßen. Daher werden Hartree-Fock-Rechnungen immer die Gesamtenergie überschätzen.

Bessere Rechnungen müssen sich bemühen, die Korrelationsenergien zu berechnen. Dies wird durch Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkungen erreicht. Solche Rechnungen heißen CI-Rechnungen (configuration interaction). Technisch heißt das, dass wir Linearkombinationen von Slater-Determinanten behandeln müssen. Die weitere Behandlung dieser Theorie würde hier aber zu weit führen.

12.3 Dichtefunktional-Theorie

Im 1998 haben [Walter Kohn](#) (b. 9 März 1923, Wien) und [John Pople](#) (b. 1925, Burnham-on-Sea - d. 2004, Chicago) den Nobel-Preis für Chemie erhalten:

"... to Walter Kohn for his development of the density-functional theory and to John Pople for his development of computational methods in quantum chemistry."

Wir wollen daher zum Abschluss dieses Kapitel diskutieren, was es mit der Dichtefunktional-Theorie auf sich hat.

Diese Theorie benutzt einen radikal anderen Ausgangspunkt, um zu Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu kommen. Es ist kein Wunder, dass ein Festkörperphysiker wie Kohn diesen Ansatz zuerst entwickelt hat. Aber heute ist dieser Ansatz auch in der

Chemie von großer Bedeutung. Kohn und seine Mitarbeiter konnten beweisen, dass man anstatt die Vielelektronen-Wellenfunktion zu berechnen, auch die räumliche Verteilung der Ladung in einem System, d.h. die Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$, betrachten kann. Er konnte zeigen, dass beide Beschreibungen exakt die gleiche Information enthalten. Die Frage, die dann bleibt, ist, wie hängt die Energie von der Dichte ab, was wir symbolisch schreiben als $E[\rho]$. Dieser Ausdruck ist die Funktion einer Funktion, daher nennt man ihn ein Funktional. Für dieses Funktional gilt das gleiche Variationsprinzip, wie wir es oben im Kontext von Wellenfunktionen diskutiert haben. Die Entwicklung der Computer in den letzten 30 Jahren hat es möglich gemacht, diesen Ausdruck auch wirklich numerisch auszuwerten.

Der Nachteil der Dichtefunktional-Theorie ist, dass es nur möglich ist, elektronische Grundzustände zu berechnen. Deren Berechnung wird aber viel einfacher, da man nicht mit der vieldimensionalen Wellenfunktion, sondern nur mit der relativ simplen 3-dimensionalen Ladungsdichte rechnen kann. Es bleibt aber das Problem, dass man das Funktional nicht exakt lösen kann. Oder anders gesagt: die exakte Lösung des Funktionals wäre nur mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung selbst zu gewinnen, und deren Lösung sollte ja gerade umgangen werden, sonst wäre ja nichts gewonnen. Daher zieht man sich im Allgemeinen auf Näherungen des Funktionals zurück. Diese sind aber heute so gut, dass es möglich ist, selbst komplizierte Systeme mit realistischer Genauigkeit zu berechnen.

Betrachten wir als Beispiel die Energie eines Elektrons in der Umgebung anderer. Dann ergibt sich eine quasi Eielektronen-Schrödinger-Gleichung

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\rho; r] \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (12.22)$$

mit

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2, \quad (12.23)$$

wobei die Summation entsprechend der Zahl der Elektronen über die N energetisch niedrigsten Lösungen auszuführen ist.

Das entspricht dann der Hartree-Fock-Gleichung, die wir oben diskutiert hatten. Wir müssen die räumliche Dichte-Verteilung für unser spezielles Elektron in der Umgebung der anderen Elektronen berechnen und dann dieselbe selbstkonsistente Energie-Minimierungsprozedur durchlaufen. Der Vorteil der Dichtefunktional-Beschreibung ist allerdings, dass ihr Analogon zur Hartree-Fock-Gleichung die Korrelations-Wechselwirkung als additives Potential enthält, denn

$$v_{eff}[\rho; r] = \Phi(r) + \frac{\delta E_{ex}[n]}{\delta \rho(r)}, \quad (12.24)$$

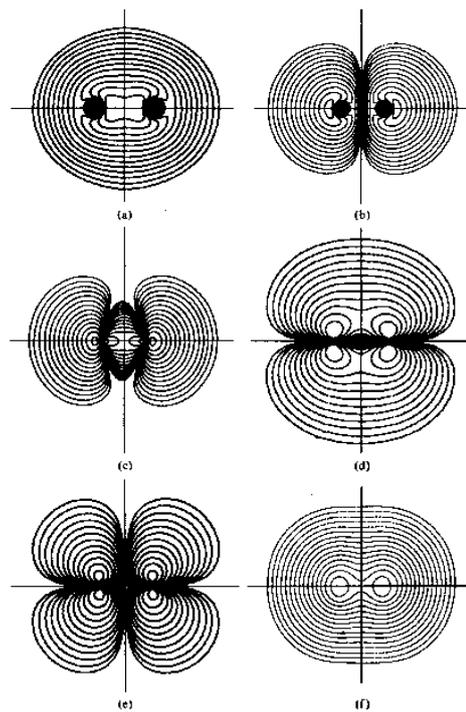


Abbildung 12.2: Orbitale von Li_2 . a) $\sigma 2s$, b) $\sigma^* 2s$, c) $\sigma 2p$, d) $\pi 2p$, e) $\pi^* 2p$, f) Gesamtelektronendichte. Nach A.C. Wahl, Science 151, 961 (1966).

wobei $\Phi(r)$ die gesamte elektrostatische Energie einschließlich der Wechselwirkung mit den Atomkernen ist.

Die Austausch- und Korrelationsenergie, $E_{xc}[\rho]$, ist im Rahmen dieser Theorie gegeben durch

$$E_{xc}[\rho] = G[\rho] - T_s[\rho], \quad (12.25)$$

wobei $G[\rho]$ die gesamte nicht-elektrostatische Energie und $T_s[\rho]$ die kinetische Energy eines Systems nicht wechselwirkender Elektronen mit der gleichen Dichteverteilung ist.

Die nächste Näherung ist, dass man statt der Wechselwirkung mit der ganzen ausgedehnten Ladungsverteilung, $E_{xc}[\rho]$ nur die Wechselwirkung mit der Ladungsdichte in der lokalen Umgebung, $E_{xc}(\rho(r))$, in Betracht zieht. Diese Form der Theorie nennt man *lokal density theory*.

Die gute Nachricht ist, dass dies eine signifikante Vereinfachung ist; die schlechte Nachricht ist, dass man auch nicht weiß, wie diese Größe zu berechnen ist. Aber diese Größe ist universell, d.h. sie hängt nicht von dem speziellen System ab, das man gerade berechnen will. D.h. ich kann ein einfaches System, für das ich die exakte Lösung aufgrund der Schrödinger-Gleichung kenne, benutzen, um $E(\rho)$ anzupassen, und dann diese einmal bestimmte Kurve für alle anderen Systeme verwenden. Dies hat man dann gemacht. Ähnlich gibt es bewährte Funktionen für das Potential, das die Austausch und Korrelationsenergie repräsentiert.

In den letzten Jahren hat eine weitere Korrektur Furore gemacht. Man hat gelernt, dass man die mit Hilfe der lokalen Theorie berechneten Dichteverteilung hinsichtlich ihrer Gradienten korrigieren muss. Dies führt teilweise zu drastischen Effekten. Z.B. berechnet man ohne diese Korrektur, dass H_2 -Moleküle auf eine Cu-Oberfläche, ohne eine Aktivierungsbarriere überwinden zu müssen, dissoziativ adsorbieren. Aus Experimenten weiß man, dass hier eine Barriere von ca. 0.7 eV vorhanden ist. Nach Durchführung der Gradienten-Korrektur ergibt auch die Dichte Funktional Theorie eine Barriere dieser Größenordnung.

Auf der anderen Seite stellt die Berechnung der Bindungsenergie in einem O_2 immer noch ein Problem dar. Die experimentell gemessene Bindungsenergie ist 5.23 eV. Einfache Rechnungen mit der Lokalen-Dichte-Näherung ergeben das enttäuschende Ergebnis von 7.3 eV. Aber auch aktuelle Rechnungen mit einem Funktional, das PRBE genannt wird, überschätzen die Bindungsenergie deutlich mit 5.59 eV.

Man muss sich merken, dass die Dichtefunktional-Theorie so wie sie praktiziert wird, und auch nur praktiziert werden kann, eine Näherung ist. Allerdings ist diese Näherung, etwas locker formuliert, gut im Recyceln einmal gewonnenen Wissens.

13 Rotations- und Vibrationszustände polyatomarer Moleküle

Bei der Behandlung polyatomarer Moleküle werden wir den selben Ideen folgen, die wir auch schon für zweiatomige Moleküle verwandt haben. Wir behandeln zuerst die Rotation eines starren Moleküls, dann die Vibration der Atome um ihre Gleichgewichtslage.

13.1 Rotationsniveaus eines starren Moleküls

Die Rotationsenergie eines starren Moleküls ist rein kinematischer Natur, d.h. nicht mit einem Potential verknüpft. In einem Koordinatensystem, dessen Ursprung mit dem Schwerpunkt des Körpers zusammenfällt, gilt, dass

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \sum_i m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2), \quad (13.1)$$

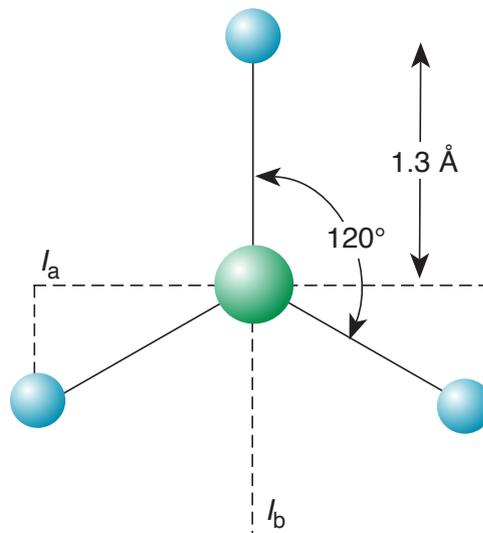
wobei die Summe über alle das Molekül konstituierende Atome auszuführen ist.

Durch umfängliche mathematische Umformungen kann man zeigen, dass dies gleichbedeutend ist mit der Rotation um drei Hauptachsen, die jeweils mit einem Trägheitsmoment verbunden sind. Die drei Achsen schneiden sich im Schwerpunkt des Moleküls und stehen wechselseitig senkrecht aufeinander. Wenn ω_j die jeweilige Winkelgeschwindigkeit um eine Achse ist, dann ist die Rotationsenergie gegeben durch

$$\begin{aligned} E_{rot} &= \frac{1}{2} \left(\sum_i m_i r_{ia}^2 \right) \omega_a^2 + \frac{1}{2} \left(\sum_i m_i r_{ib}^2 \right) \omega_b^2 + \frac{1}{2} \left(\sum_i m_i r_{ic}^2 \right) \omega_c^2 \\ &= \frac{1}{2} (I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2), \end{aligned} \quad (13.2)$$

wobei r_{ia} , r_{ib} und r_{ic} die jeweiligen Abstände der Massen von den Achsen und I_a , I_b und I_c die Trägheitsmomente bezüglich der drei Achsen sind. Es ist vorteilhaft, die Achsen so zu wählen, dass $I_a \leq I_b \leq I_c$.

Ein einfaches Beispiel ist das BF_3 -Moleküle. Wir wissen, dass die drei Fluor-Atome an das zentrale B-Atom gebunden sind und dass das Molekül planar ist (Abb. 13.1). Die B-F-Bindungslänge beträgt 1.3 Å. Der Schwerpunkt des Moleküls liegt im B-Atom. Eine


 Abbildung 13.1: Geometrie des BF_3 -Moleküls

der Trägheitsachsen steht senkrecht auf der Ebene des Moleküls. Da diese Achse das größte Trägheitsmoment besitzen wird, bezeichnen wir sie mit c . Eine zweite Achse wird entlang einer der B-F-Bindungen verlaufen. Die dritte steht dann senkrecht auf diesen beiden. Das Trägheitsmoment um die c -Achse beträgt dann

$$I_c = 3 m_F r_{\text{B-F}}^2. \quad (13.3)$$

Mit $m_F = 19 \text{ amu}$ ergibt sich

$$I_c = 1.6 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2. \quad (13.4)$$

Für die anderen Trägheitsmomente erhalten wir

$$\begin{aligned} I_a &= m_F r_{\text{B-F}}^2 + 2 m_F (r_{\text{B-F}} \sin 30^\circ)^2 \\ &= m_F r_{\text{B-F}}^2 \left(1 + 2 \left(\frac{1}{2} \right)^2 \right) \\ &= \frac{3}{2} m_F r_{\text{B-F}}^2 \end{aligned} \quad (13.5)$$

und

$$\begin{aligned} I_b &= 2 m_F (r_{\text{B-F}} \sin 60^\circ)^2 \\ &= m_F r_{\text{B-F}}^2 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 \\ &= \frac{3}{2} m_F r_{\text{B-F}}^2. \end{aligned} \quad (13.6)$$

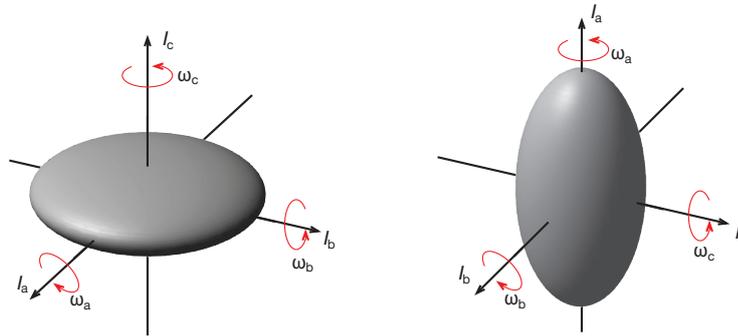


Abbildung 13.2: Oblater (links) und prolater (rechts) Kreisel. Benzol bzw. Methylchlorid wären Beispielmoleküle. Man beachte, dass die Trägheitsmomente umgekehrt proportional zur Länge der Hauptachsen der Ellipsoide sind.

D.h. die beiden Trägheitsmomente I_a und I_b sind gleich und jeweils halb so gross wie I_c . Dass zwei der drei Trägheitsmomente gleich sind, ist eine Folge der speziellen Symmetrie des Moleküls.

Ohne eine generelle Diskussion der Symmetrieeigenschaften von Molekülen im Allgemeinen beginnen zu wollen, die Gegenstand einer Vorlesung über Gruppentheorie und Molekülphysik ist, ist es doch sinnvoll, einige Eigenschaften der Trägheitsmomente im Zusammenhang mit der Symmetrie des Moleküls zu diskutieren. Ist ein Molekül rotationssymmetrisch bezüglich einer Achse, so ist diese zugleich eine Hauptträgheitsachse. Eine Spiegelebene enthält immer zwei der Hauptträgheitsachsen. Die Rotation um die Symmetrieachse bezeichnet man mit C_p , wenn eine Drehung um $2\pi/p$ das Molekül wieder in sich selbst überführt. Wenn $p \geq 3$, dann sind zwei der drei Trägheitsmomente gleich. Wir erkennen, dass BF_3 eine C_3 -Achse hat, was damit übereinstimmt, dass wir zwei gleiche Trägheitsmomente erhielten.

Objekte mit zwei Hauptträgheitsachsen gleichen Trägheitsmoments nennt man *Kreisel*, oder englisch *top*. Nun kann es sein, dass die beiden gleichen Trägheitsmomente kleiner sind als das dritte, $I_a = I_b < I_c$, oder dass sie größer als das dritte sind, $I_a < I_b = I_c$. Den ersten Fall nennt man einen *oblaten Kreisel*; eine Pizza wäre dafür ein Beispiel (Abb. 13.2.). In diesem Fall ist c die Symmetrieachse. Den letzteren Fall nennt man *prolaten Kreisel* mit a als Symmetrieachse. Eine Bierflasche fiele in diese Kategorie. (Glücklicherweise muss sich der durchschnittliche junk food-Konsument damit nicht belasten.) Beispiele aus der Welt der Moleküle sind BF_3 sowie NH_3 für den oblaten Kreisel und CH_3Cl sowie $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ für den prolateren. Sind alle drei Trägheitsmomente gleich, nennt man dies einen *sphärischen Kreisel*. CH_4 und SF_6 fallen in diese Kategorie. Hat ein Molekül kei-

ne Rotationsachse mit $p \geq 3$, so sind alle drei Trägheitsmomente verschieden, und man spricht von einem *asymmetrischen Kreisel*. H_2O und die meisten anderen Moleküle gehören zu dieser Gruppe. Und schließlich, falls $I_a = 0$, dann ist $I_b = I_c$ und wir haben ein lineares Molekül vor uns.

Obwohl die meisten Moleküle nicht einer der höheren Symmetriegruppen angehören, sind doch sehr viele nahezu-prolat oder nahezu-oblat, z.B. Formaldehyd bzw. Äthylen. Daher beschränken wir uns darauf, die Rotationsniveaus dieser höher symmetrischen Moleküle zu diskutieren.

Wir schreiben die Rotationsenergie in Termen des Drehimpulses $J_i = I_i \omega_i$, und erhalten

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \left(\frac{J_a^2}{I_a} + \frac{J_b^2}{I_b} + \frac{J_c^2}{I_c} \right). \quad (13.7)$$

Da $J^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$, können wir J_b eliminieren und erhalten:

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \left(\frac{J_a^2}{I_a} + \frac{J^2}{I_b} - \frac{J_a^2}{I_b} - \frac{J_c^2}{I_b} + \frac{J_c^2}{I_c} \right). \quad (13.8)$$

Für einen prolaten Kreisel gilt $I_b = I_c$, so dass folgt

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \left(\frac{J^2}{I_b} + \frac{J_a^2}{I_a} - \frac{J_a^2}{I_b} \right). \quad (13.9)$$

Wir wissen von unserer allgemeinen Betrachtung über den Drehimpuls, dass J^2 quantisiert ist mit den Werten $J(J+1)\hbar^2$. Jede ausgewählte Raumkomponente ist in Einheiten von \hbar quantisiert. K ist die übliche Bezeichnung für die Projektionsquantenzahl in diesem speziellen Zusammenhang. Damit wird (13.9) zu

$$\begin{aligned} E_{rot} &= \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_b} + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \\ &= BJ(J+1) + (A-B)K^2, \end{aligned} \quad (13.10)$$

wobei $A = \hbar^2/2I_a$ und $B = \hbar^2/2I_b$. In ähnlicher Weise erhalten wir für einen oblaten Kreisel

$$\begin{aligned} E_{rot} &= \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_b} + \frac{\hbar^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_b} \right) \\ &= BJ(J+1) + (C-B)K^2, \end{aligned} \quad (13.11)$$

wobei $C = \hbar^2/2I_c$. Für einen sphärischen Kreisel gilt

$$\begin{aligned} E_{rot} &= \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_b} \\ &= BJ(J+1). \end{aligned} \quad (13.12)$$

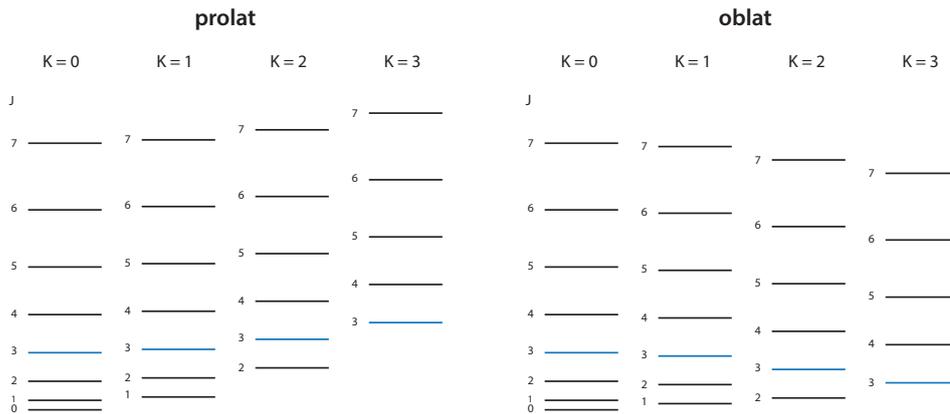


Abbildung 13.3: Stapel der K -Zustände für einen prolaten bzw. oblaten Kreisel. Die $J=3$ -Niveaus wurden markiert, um den energetischen Verlauf für verschiedene K zu verdeutlichen.

Die Quantenzahl K für die Projektion des Drehimpulses auf die Symmetrieachse kann die Werte J bis $-J$ annehmen. Daher gehören zu jedem J -Zustand $(2J+1)$ K -Zustände, die aber nur für den Fall des symmetrischen Kreisels entartet sind. Für den Fall des prolaten und oblaten Kreisels führen nur K und $-K$ zu gleichen E_{rot} . Für den oblaten Kreisel nimmt E_{rot} mit wachsenden $|K|$ ab, während sie für den prolaten zunimmt (Abb. 13.3).

Die Quantenzahl K hat eine andere Bedeutung als die Quantenzahl m , die die Projektion des Drehimpulses auf eine ausgewählte raumfeste Achse angab. K notiert die Ausrichtung des Drehimpulses im Molekül. Bei $K=\pm J$ erfolgt die Rotation um die Symmetrieachse. Bei $K=0$ rotiert das Moleküle um eine Achse senkrecht dazu. m_J bezeichnet die Ausrichtung des Drehimpulses im Raum. Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} hat $2J+1$ Möglichkeiten, im Raum orientiert zu sein. Diese sind durch die Quantenzahl m_J charakterisiert. Insgesamt ist damit jedes (J, K) -Niveau mit $K \neq 0$ in einem prolaten bzw. oblaten Kreisel $2(2J+1)$ -fach entartet, und jene mit $K=0$ sind $(2J+1)$ -fach entartet. In einen sphärischen Kreisel ist die Entartung $(2J+1)^2$.

Für einen asymmetrischen Rotator existiert kein geschlossener Ausdruck für die Energieniveaus. Er kann aber durch den Parameter

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (13.13)$$

charakterisiert werden, der Werte zwischen $+1$ und -1 annimmt, je nach dem wie weit er einem oblaten oder prolaten Kreisel ähnlich ist. (H_2O : $\kappa = -0.44$, da $A = 27.88 \text{ cm}^{-1}$, $B = 14.52 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 9.28 \text{ cm}^{-1}$) Es bedarf zweier K Quantenzahlen, um ein Niveau zu spezifizieren (Abb. 13.4).

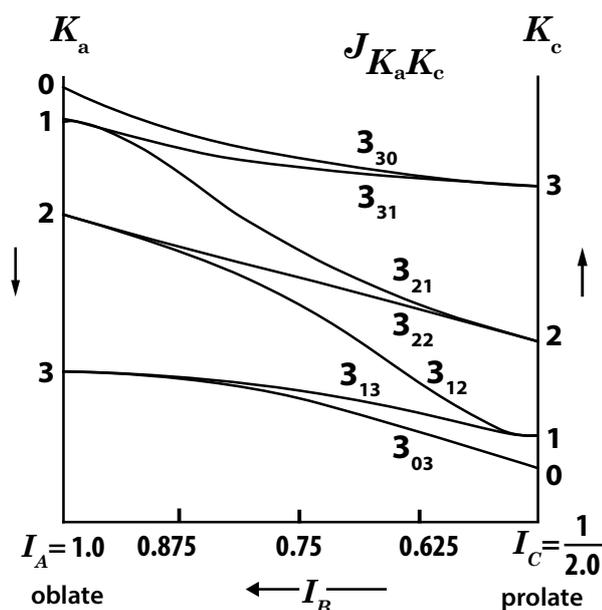


Abbildung 13.4: Energieniveaus für $J = 3$ für einen asymmetrischen Kreisel. Die Hauptträgheitsmomente sind willkürlich auf $I_A = 1$ und $I_C = 1/2$ gesetzt. Die Figur zeigt die Position der Energieniveaus, wenn I_B zwischen den oblaten und prolaten Grenzfällen variiert. Nach Dennison & Hecht (in "Molecular Spectra in Quantum Theory II," eds. Bates, Academic Press, 1962).

13.1.1 Auswahlregeln

Die Auswahlregeln für die Rotationsanregungen polyatomarer Moleküle sind analog zu denen zweiatomiger Moleküle, nämlich $\Delta J = \pm 1$, vorausgesetzt das Molekül hat ein permanentes Dipolmoment. Darüber hinaus müssen wir uns überlegen, was mit K passiert. Ist das Dipolmoment entlang der Symmetrieachse orientiert, gilt $\Delta K = 0$. Dies ist bei symmetrischen Kreiseln immer der Fall. Damit ergibt sich, dass die Position der Rotationslinien in diesen Fällen unabhängig von A bzw. C ist, und diese nicht aus dem reinen Rotationsspektrum bestimmt werden können. Allerdings hat jede Linie eine Substruktur von $J + 1$ Linien, da der Beitrag der Zentrifugaldehnung (s. Kap. 5.3) von K^2 abhängig ist. Ist das Dipolmoment senkrecht zur Symmetrieachse ausgerichtet gilt $\Delta K = \pm 1$.

Note: Am Rande sei bemerkt, dass wir bislang die Kernspinstatistik vernachlässigt haben, die in das Gewicht der einzelnen Rotationslinien eingeht, sofern das Moleküle identische Atome enthält.

13.2 Vibrationen eines polyatomaren Moleküls

Jedes Atom in einem N -atomigen Molekül hat drei Freiheitsgrade. Daher hat das Molekül $3N$ Freiheitsgrade. Drei Freiheitsgrade entsprechen der Translation des Moleküls im Raum. Drei weitere, oder im Falle eines linearen Moleküls zwei, sind Freiheitsgrade der Rotation. Damit verbleiben $3N - 6$ bzw. $3N - 5$ Freiheitsgrade für mögliche Moden der Vibration. Die Berechnung der verschiedenen Vibrationsmoden ist für ein polyatomares Molekül eine formidable Aufgabe, die sich nichtsdestoweniger in der klassischen Mechanik formschön erledigen lässt. Wir wollen hier nur darstellen, worum es in der Sache geht und was sich daraus lernen lässt. Realiter werden sich alle Atome gleichzeitig wild bewegen, so dass es uns zunächst wie Brown'sche Molekularbewegung erscheinen wird. Es lassen sich aber solche Bewegungszustände finden, bei denen für kleine Auslenkungen jedes Atom eine einfache sinus-förmige Bewegung entlang bestimmte Koordinaten ausführt und alle diese Bewegungen in einer festen Phasenbeziehung zueinander stehen. Diese Schwingungen nennt man *Normalschwingungen*. Ihre Analyse vereinfacht das Verständnis des Schwingungsspektrums eines Moleküls. Die reale Schwingungsbewegung des Moleküls ist dann eine Überlagerung dieser Normalschwingungen.

Diese Bewegungen können mit Hilfe von *Normalkoordinaten*, q_i , beschrieben werden. Wenn q_i einen Wert von $1/3$ hat, bedeutet dies, dass jedes Atom $1/3$ seiner maximalen Auslenkung aus der Gleichgewichtslage innerhalb dieser Normalschwingung hinter sich gebracht hat. Die q_i folgen einem Zeitgesetz $q_i(t) \propto \sin(\omega_i t + \delta_i)$. Die potentielle Energie lässt sich dann in der harmonischen Näherung ausdrücken als

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i q_i^2, \quad (13.14)$$

wobei λ_i eine verallgemeinerte Kraftkonstante ist, und die kinetische Energie als

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \mu_i \dot{q}_i^2, \quad (13.15)$$

wobei μ_i die zugehörige Masse ist.

Quantenmechanisch betrachtet bedeutet dies, dass wir die $(3N - 6)$ -dimensionale Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (13.16)$$

mit

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} f_{ij} \zeta_i \zeta_j, \quad (13.17)$$

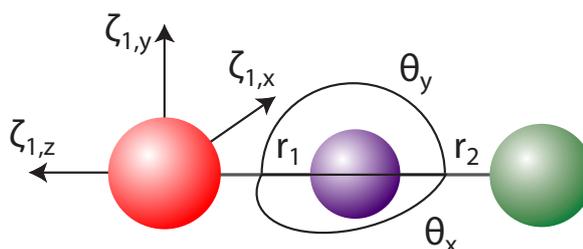


Abbildung 13.5: Koordinaten zur Beschreibung der Vibrationsbewegung in einem linearen dreiatomigen Molekül.

wobei die ζ_i die kartesischen Koordinaten sind und f_{ij} die Kopplungsmatrix ist, mit anderen geeigneten Koordinaten so formulieren wollen, dass die Gesamtwellenfunktion in den einzelnen Koordinaten separabel ist, d.h. dass die Kopplungsmatrix diagonal wird. Die einzelnen Wellenfunktionen $\varphi_i(q_i)$ beschreiben dann gerade die Normalschwingungen und die q_i sind die Normalkoordinaten.

13.2.1 Normalschwingungen eines dreiatomigen linearen Moleküls

Wir wollen als Beispiel ein lineares dreiatomiges Molekül betrachten (Abb. 13.5). Anstelle der kartesischen Koordinaten, ζ_i , verwenden wir relative Auslenkungen, s_i . Wir haben dann

$$s_1 = \Delta r_1, s_2 = \Delta r_2 \quad (13.18)$$

für die Auslenkungen entlang der beiden Bindungen und

$$\begin{aligned} s_{3x} &= \sqrt{r_1 r_2} \Delta \theta_x \\ s_{3y} &= \sqrt{r_1 r_2} \Delta \theta_y \end{aligned} \quad (13.19)$$

für die Biegung aus der linearen Geometrie, wobei $\Delta \theta_x$ und $\Delta \theta_y$ den jeweiligen Biege-
winkel des Moleküls in der xz - bzw. yz -Ebene bezeichnen.

Wir werden die potentielle Energie in diesen Koordinaten ausdrücken als

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} s_i s_j, \quad (13.20)$$

wobei die Koeffizienten f_{ij} angeben, wie die Energie anwächst, wenn wir die Auslenkungen s_i und s_j gleichzeitig vornehmen. Da aus Symmetriegründen keine Biege-Streck-Wechselwirkung stattfindet, sind f_{13} , f_{31} , f_{23} und f_{32} identisch Null. Damit ergibt sich

$$V = \frac{1}{2} (f_{11} s_1^2 + f_{22} s_2^2 + f_{12} s_1 s_2 + f_{33} (s_{3x}^2 + s_{3y}^2)). \quad (13.21)$$

Nach einer länglichen Rechnung finden wir für die kinetische Energie

$$T = \frac{m_1(m_2 + m_3)}{2M} \dot{s}_1^2 + \frac{m_3(m_2 + m_1)}{2M} \dot{s}_2^2 + \frac{m_1 m_3}{M} \dot{s}_1 \dot{s}_2 + \frac{m_1 m_2 m_3}{2N} (\dot{s}_{3x}^2 + \dot{s}_{3y}^2), \quad (13.22)$$

wobei $M = m_1 + m_2 + m_3$ und $N = (m_1 m_2 r_1^2 + m_1 m_3 (r_1 + r_2)^2 + m_2 m_3 r_2^2) / r_1 r_2$.

Die Struktur beider Ausdrücke ist so, dass wir je einen Term haben, der auf die Auslenkung bzw. die zugehörige Bewegung jeweils einer Bindung zurückgeht, einen Term, der die Biegung berücksichtigt, und (leider) einen Mischterm, der die beiden Streckbewegungen koppelt. Offensichtlich sind wir noch nicht dort angekommen, wo wir hinwollten. Unsere Koordinaten s_i sind keine Normalkoordinaten.

Wir suchen daher neue Koordinaten, die sich durch eine geeignete Transformation aus unseren Nicht-Normalkoordinaten ergeben

$$q_k = a_{1k} s_1 + a_{2k} s_2 + a_{3k} s_3. \quad (13.23)$$

Wir lassen wieder eine längliche mathematische Betrachtung aus, bei der wir ein lineares Gleichungssystem der Form

$$\sum_j (f_{ij} - \omega_k^2 \mu_{ik}) a_{jk} = 0 \quad \begin{cases} i = 1, 2, 3 \\ k = 1, 2, 3 \end{cases} \quad (13.24)$$

aufstellen und lösen müssen.

Selbst wenn wir für ein lineares Molekül XYZ annehmen, dass Kräfte nur zwischen Atomen wirken, zwischen denen eine chemische Bindung besteht, d.h. $f_{12} = 0$, erfolgt die Kopplung über den Ausdruck für die kinetische Energie, so dass wir für zwei Frequenzen keine geschlossenen Lösungen angeben können.

Nur wenn wir vereinfachend ein lineares Molekül der Form YXY betrachten, für welches dann $m_1 = m_3$ und $f_{11} = f_{22}$ sind, erhalten wir die folgenden einfachen Gleichungen

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= \frac{1}{m_1} (f_{11} + f_{12}) \\ \omega_3^2 &= \frac{1}{m_1} \left(1 + 2 \frac{m_1}{m_2} \right) (f_{11} - f_{12}) \\ \omega_2 &= f_{33} \frac{1}{r_1 r_2} \left[\frac{r_1^2}{m_3} + \frac{r_2^2}{m_1} + \frac{(r_1 + r_2)^2}{m_2} \right]. \end{aligned} \quad (13.25)$$

Wir können erwarten, dass die Kopplung zwischen zwei Auslenkungen, f_{12} , deutlich kleiner ist als die Kraftkonstante einer Bindung, f_{11} . Wir erhalten damit zwei Streck-schwingungen mit ω_1 bzw. ω_3 , die sich mehr oder minder deutlich in der Frequenz unterscheiden, insbesondere dann, wenn die Masse des Endatoms, m_1 , gleich oder größer

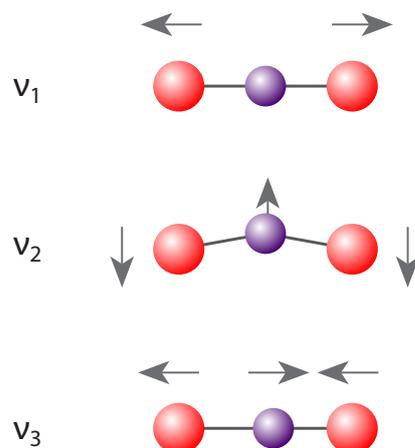


Abbildung 13.6: Normalschwingungen eines linearen dreiatomigen Moleküls YXY. Die ν_2 -Schwingung ist zweifach entartet, da die Schwingung auch senkrecht zur Zeichenebene erfolgen kann.

als die des mittleren Atoms, m_2 , ist (Tab. 13.1). Eine Analyse der zugehörigen Koordinaten, q_k , ergibt, dass die eine Koordinate einer symmetrischen Streckschwingung, die andere einer anti-symmetrischen Streckschwingung entspricht (Abb. 13.6). ω_2 gehört zur Biegeschwingung.

Die Frequenz der anti-symmetrischen Schwingung ist größer als die der symmetrischen Schwingung, da bei Letzterer das mittlere Atom in Ruhe bleibt, während bei Ersterer sich alle drei Atome bewegen, und dies auch noch mit größerer Amplitude. Daher gehört zur antisymmetrischen Schwingung eine größere mittlere kinetische Energie und nach dem Virialsatz dann auch eine größere mittlere potentielle Energie.

Tabelle 13.1: Energien der ersten Übergänge der Normalschwingungen einiger symmetrischer dreiatomiger Moleküle [cm^{-1}].

	ν_1	ν_2	ν_3
CO ₂	1383.3	667.3	2349.1
H ₂ O	3651.7	1594.8	3755.8
D ₂ O	2668.1	1178.4	2787.7
H ₂ S	2614.4	1182.6	2628.5
NO ₂	1319.8	749.7	1619.9
SO ₂	1151.7	517.8	1362.0

Die Frequenz der symmetrischen Schwingung ist unabhängig von der Masse des Zentralatoms, m_2 , da dieses ruht. Wir können daher die Schwingung in den beiden Bindungen mit einer solchen eines Atoms mit der Masse m_1 , gegen ein unendlich schweres Atom vergleichen. Wir können für ω im harmonischen Oszillator schreiben

$$\omega^2 = f_{11} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right). \quad (13.26)$$

Dies wäre die Schwingungsfrequenz eines zweiatomigen Moleküls aus den Atomen Y und X mit den Eigenschaften der Bindung im Molekül YXY. Lassen wir nun m_2 gegen unendlich gehen, so wird deutlich, dass ω_1 kleiner als diese ist. Daher haben wir bei der symmetrischen Schwingung eine Absenkung der Frequenz und bei der anti-symmetrischen eine Anhebung, so wie es allgemeines Prinzip von Quantensystemen ist, wenn man zwei Systeme mit gleichen Energieniveaus zusammenbringt.

Für ein beliebige Molekül ist die Betrachtung komplizierter. Sie lässt sich zumeist am Besten mittels der klassischen Lagrange'schen Mechanik durchführen. Dass die klassische Mechanik hier so gut funktioniert und keine quantenmechanische Betrachtung notwendig ist, liegt daran, dass die quantenmechanischen Erwartungswerte dynamischer Variablen mit denen der klassischen Mechanik bei harmonischen Oszillatoren identisch sind. Eine gute Darstellung findet sich in [5]. Im Allgemeinen ziehen sich aber die Praktiker auf eine gruppentheoretische Symmetriebetrachtung zurück, aus der sich für den Eingeweihten die Zahl der nicht-entarten Normalschwingungen und deren jeweilige Symmetrie ableiten lässt.

13.2.2 Das Wassermolekül

Das Wassermolekül ist nicht linear, sondern hat einen HOH-Bindungswinkel von 104.5° . Abb. 13.7 zeigt einen Konturplot der Potentialhyperfläche in den Koordinaten r_{HO} und r_{OH} bei diesem Winkel. Wenn wir die Vibrationszustände quantenmechanisch berechnen wollen, dann müssen wir Eigenenergien und Eigenfunktionen in diesem Potential bestimmen. Für H_2O ergeben sich Schwingungszustände ganz ähnlich, wie wir sie oben für ein lineares Molekül YXY betrachtet haben. Abb. 13.8 zeigt einige Beispiele der Wellenfunktionen dieser Zustände. Deutlich erkennt man an den Wellenfunktionen den Charakter als symmetrische oder anti-symmetrische Streckschwingung. Selbst die (5,0)-Schwingung, mit 5 Quanta in der symmetrischen Streckmode, zeigt noch deutlich die 5 Knotenflächen in der Wellenfunktion. Diese verlaufen symmetrisch und im wesentlichen senkrecht zur Diagonalen im $r_{\text{HO}}-r_{\text{OH}}$ -Graphen. Die anti-symmetrische Streckschwingung hat dagegen Knotenflächen, die parallel zur Diagonalen im $r_{\text{HO}}-r_{\text{OH}}$ -Graphen verlaufen. Zu diesen beiden Schwingungen kommt noch die Biegeschwingung hinzu, die nicht in diesen Koordinaten verdeutlicht werden kann.

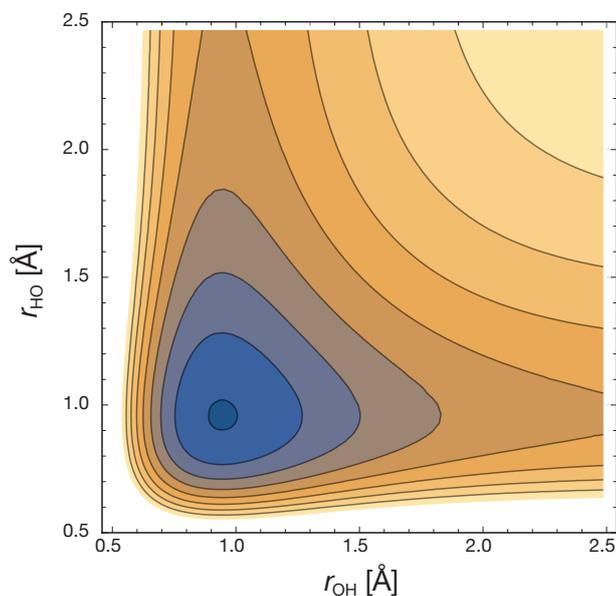


Abbildung 13.7: Hyperpotentialfläche des Grundzustandes von H_2O bei festgehaltenem Bindungswinkel von 104.5° .

Es ist lehrreich, auch die Wellenfunktionen für das Moleküle HOD zu betrachten. Hier ergeben sich Wellenfunktionen ganz anderen Charakters (Abb. 13.6.), obwohl die Potentialhyperfläche identisch ist. Es ist am eindrucksvollsten die Wellenfunktionen für den (5,0)-Zustand von HOH und HOD zu vergleichen. Offensichtlich ergeben sich für HOD *lokale Moden*. Damit meinen wir, dass die Schwingungsbewegung im wesentlichen nur in der Dehnung und Stauchung einer Bindung besteht. Die Wellenfunktionen zeigen Knotenebenen, deren Anzahl der Zahl der Vibrationsquanta in der jeweiligen lokalen Mode entsprechen. Die Knotenebenen verlaufen senkrecht zu einer OH bzw. OD-Abstandscoordinate.

Offensichtlich ist also die Symmetrie von entscheidender Bedeutung für den Charakter der Vibrationsschwingungen und der zugehörigen Wellenfunktionen. Beginnen wir beim H_2O -Molekül. Betrachten wir die beiden OH-Bindungen, so sind diese identisch. D.h. lokale Moden hätten die gleichen Vibrationsenergien. Es ist ein allgemeines Charakteristikum von Quantensystemen, dass sich zwei neue Energieniveaus bilden, wenn man zwei Systeme mit entarteten Energieniveaus zusammenbringt. Man sagt, die Niveaus *spalten auf*. D.h. aus den beiden lokalen Moden werden die symmetrische und die anti-symmetrische Streckschwingung gebildet. Diese sind dann die Normalmoden. Sie unterscheiden sich in der Energie.

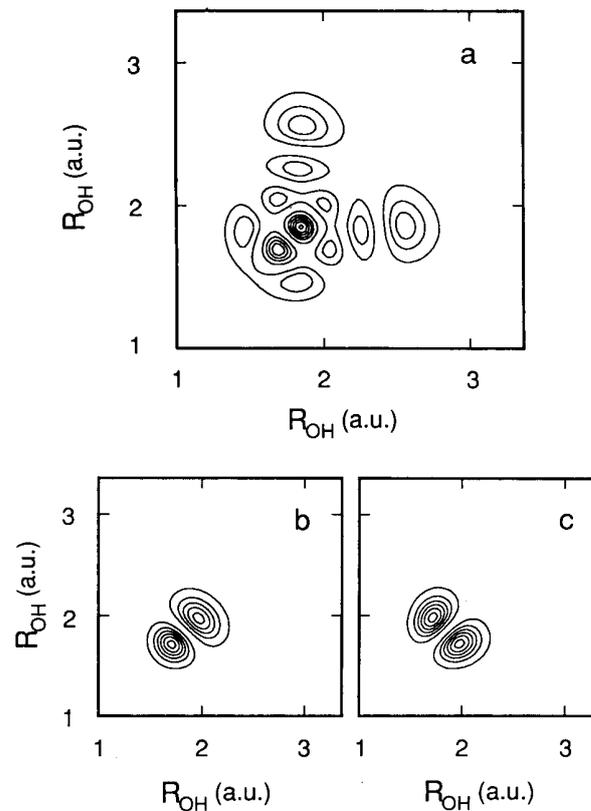


Abbildung 13.8: Vibrationswellenfunktionen des H_2O . Gezeigt sind der (1,0)- (b), der (0,1)- (c) und der (5,0)-Zustand (a). Wobei die Indizes die Vibrationsquanta in der symmetrischen bzw. anti-symmetrischen Streckschwingung bezeichnen. J. Zhang *et al.*, J. Phys. Chem. 93, 1840 (1989).

Betrachtet man dieses System klassisch und regt eine der Bindungen zum Schwingen an, so verhält es sich analog zu gekoppelten Pendeln, die sich in Resonanz befinden. Die Schwingungsenergie wandert zwischen den beiden Bindungen hin- und her. Dies ist kein stationärer Zustand und es handelt sich nicht um Normalschwingungen, wie wir sie oben definiert haben. Aus der Überlagerung beider Schwingungen können wir aber die Normalschwingungen konstruieren.

Beim HOD-Moleküle ist die Situation anders. Hier unterscheiden sich die beiden lokalen Moden von vornherein in der Schwingungsenergie. Es gibt daher keinen Grund, neue globale Moden zu bilden.

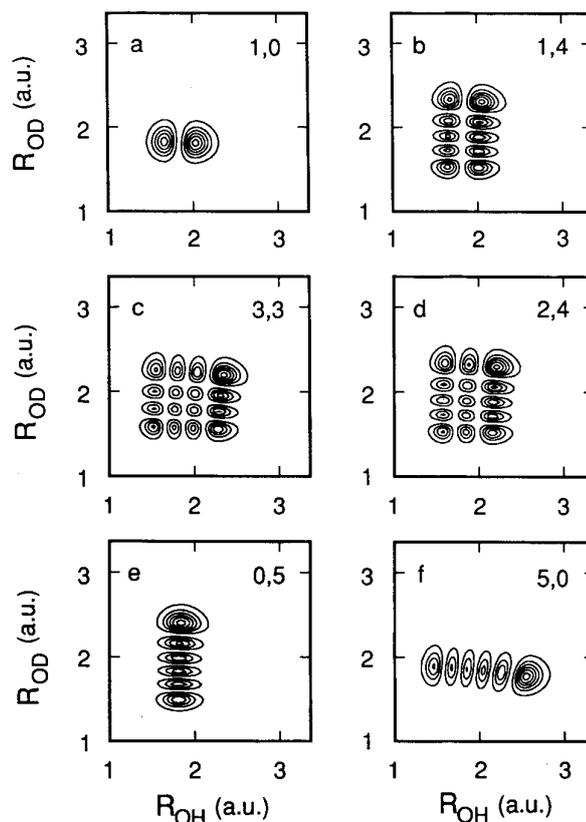


Abbildung 13.9: Vibrationswellenfunktionen des HOD-Moleküls. Die Indizes bezeichnen die Vibrationsquanta in den beiden lokalen Moden. J. Zhang *et al.*, J. Phys. Chem. 93, 1840 (1989).

13.2.3 Das NH_3 -Molekül

Das NH_3 -Molekül hat, wie wir oben (11.1.) im Zusammenhang mit der Hybridisierung diskutiert haben, eine pyramidale Struktur. Die Höhe der Pyramide beträgt 0.38 \AA bei einer N-H-Bindungslänge von 1.008 \AA . Diese Größen weiß man übrigens so genau aufgrund der Analyse des Rotationspektrums des Moleküls. Wenn wir das Molekül in einem raumfesten Koordinatensystem betrachten, dessen z -Achse mit der molekularen Symmetrieachse zusammenfällt, dann gibt es scheinbar zwei Konfigurationen: einmal zeigen die H-Atome in die positive Richtung der z -Achse, das andere Mal in die negative Richtung. Da wir die Richtung der z -Achse willkürlich gewählt haben, können diese beiden Sorten von NH_3 -Molekülen in quantenmechanischem Sinne nicht unterscheidbar sein. Welche Messung wir auch immer an ihnen vornehmen, sie muss jeweils zum gleichen Ergebnis führen.

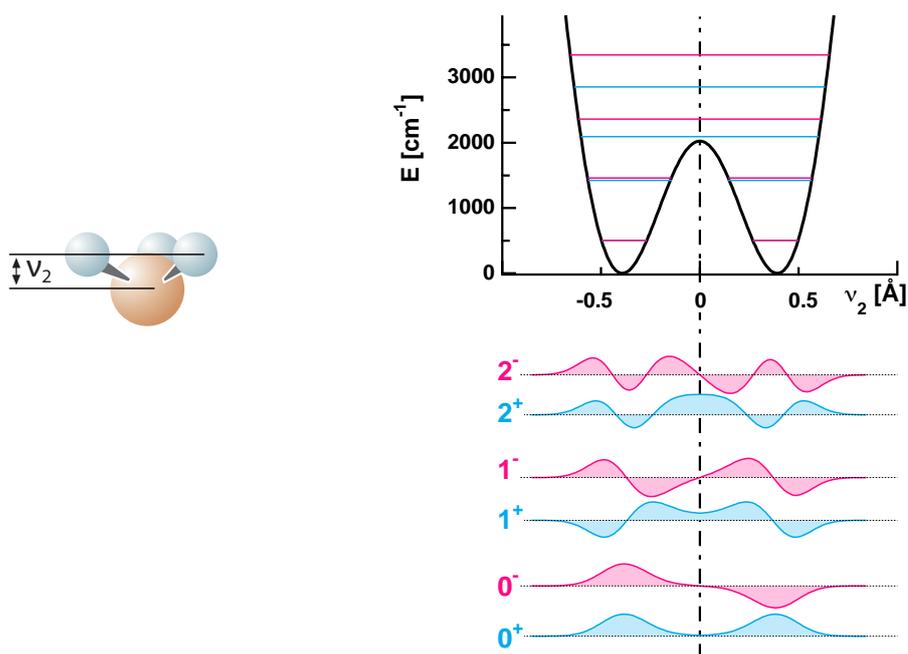


Abbildung 13.10: NH_3 ν_2 -Vibrationspotential und Wellenfunktionen der untersten Eigenzustände. Es ergeben sich jeweils Dubletten aus einem symmetrischen und einem anti-symmetrischen Zustand. Die Aufspaltung des untersten Niveaus ist so klein (0.79 cm^{-1}), dass sie in der Graphik nicht zu erkennen ist.

Man kann das Problem auch aus einem anderen Blickwinkel betrachten. Nehmen wir einmal an, wir hätten einige NH_3 -Moleküle durch irgendeinen Trick so präpariert, dass die H-Atome in einer Raumrichtung relativ zum N-Atom orientiert sind. Nun werden diese Moleküle frei schwingen. Im Falle des NH_3 -Moleküls ist die Barriere zwischen den beiden Konfigurationen 2076 cm^{-1} hoch, während die Schwingungsfrequenz in der zugehörigen Biegeschwingung 950 cm^{-1} beträgt (Abb. 13.10). Da die H-Atome durch die Barriere tunneln können, werden wir nach einiger Zeit einige Moleküle finden, für die sich die Geometrie umgekehrt hat. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist gerade so groß, dass nach 598 Schwingungen nur der $1/e$ -Anteil die Barriere noch nicht durchtunnelt hat. Dies entspricht einem Zeitraum von 21 ps. D.h. nach kurzer Zeit werden wir nicht mehr vorhersagen können, ob sich ein spezielles NH_3 -Molekül in der einen Geometrie oder der anderen befindet. Es macht daher keinen Sinn, eine Theorie aufzustellen, die eine solche Vorhersage enthält. D.h. die wirklichen quantenmechanischen Eigenfunktionen

müssen eine Superposition der beiden "Sorten" sein

$$\psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_l + \varphi_r) \quad (13.27)$$

und

$$\psi^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_l - \varphi_r). \quad (13.28)$$

Die erstere ist eine symmetrische Funktion, während die letztere eine anti-symmetrische Funktion ist. Für die symmetrische und anti-symmetrische Wellenfunktion ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im klassisch verbotenen Bereich der Barriere verschieden. Daher ergeben sich leicht unterschiedliche Energieeigenwerte

$$E_{+,-} = E_0 \pm \Delta E \quad (13.29)$$

mit

$$\Delta E = \frac{E_0}{2} e^{-2\frac{2}{\hbar} \int_0^{s^*} \sqrt{2\mu(V(s)-E_{vib})} ds}, \quad (13.30)$$

wobei s^* der innere klassische Umkehrpunkt zu dem Vibrationszustand mit der Energie E_{vib} ist. Der Exponentialterm kann als die Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Barriere, die die beiden Konfigurationen trennt, interpretiert werden (s. 2.31). D.h. je größer die Tunnelwahrscheinlichkeit ist, desto größer ist die energetische Aufspaltung. E_0 ist aber gerade Planck'sches Wirkungsquantum mal der Vibrationsfrequenz, wobei letztere als die Anzahl der Versuche pro Zeiteinheit interpretiert werden kann, die das System macht, die Barriere zu durchdringen. Wir können also auch schreiben

$$\Delta E = \frac{h}{2\tau}, \quad (13.31)$$

wobei τ die Zeit ist, die das Molekül braucht, um im Mittel einmal durch die Barriere zu tunneln.

Damit ergibt sich eine Energieaufspaltung von 0.79 cm^{-1} für den Vibrationsgrundzustand. Betrachtet man dagegen ND_3 , so beträgt die Aufspaltung im Grundzustand nur noch 0.053 cm^{-1} , da die Tunnelwahrscheinlichkeit aufgrund der größeren reduzierten Masse und niedrigeren Nullpunktsenergie viel kleiner ist. Für die höheren Vibrationszustände nimmt die Aufspaltung rapide zu, da auch die Tunnelwahrscheinlichkeit zunimmt.

Man nennt diese Aufspaltung *Inversions-Aufspaltung*. Übergänge zwischen den beiden Inversions-Zuständen sind erlaubt. Mit einer Frequenz von 24 GHz liegen sie in einem Bereich, der der Mikrowellenspektroskopie leicht zugänglich ist. Zwischen diesen Niveaus läuft der Ammoniak-MASER. Ein MASER ist das Mikrowellen-Analog zum LASER. Historisch konnte allerdings der NH_3 -Maser 1954 von [Ch. H. Townes](#) (b. 28. Juli

Tabelle 13.2: Normalschwingungen des NH₃-Moleküls [cm⁻¹].

	ν_1	NH ₃	ND ₃
ν_1	symmetrische Streckschwingung	3337	2419
ν_2	symmetrische Biegeschwingung	950	749
ν_3	anti-symmetrische Streckschwingung	3414	2555
ν_4	anti-symmetrische Biegeschwingung	1628	1191

1915, Greenville - d. 27. Jan. 2015, Oakland), [James P. Gordon](#) (b. 2. März 1928 - d. 21. Juni 2013, Oakland) und H. J. Zeiger mehrere Jahre vor dem ersten Laser realisiert werden. Dem gingen theoretische Arbeiten von [N. G. Basov](#) (b. 14. Dec. 1922 - d. 1. Juli 2001) und [A. M. Prokhorov](#) (b. 11. Juli 1916 - d. 8. Jan. 2002) voraus.

Eine Konsequenz aus der obigen Betrachtung ist, dass das NH₃-Molekül kein permanentes Dipolmoment besitzt, da ja die H-Atome mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf beiden Seiten des N-Atoms zu finden sind. In der praktischen Welt hält dies allerdings nicht stand. Für nahezu jede Messung setzt man das Molekül einem äußeren Feld aus. Dadurch ergibt sich eine zusätzliche Energie

$$\Delta V = -\vec{\mu} \vec{E}, \quad (13.32)$$

wobei \vec{E} hier die elektrische Feldstärke bezeichnet. Daher nimmt in einem äußeren Feld das NH₃-Molekül eine bestimmte Orientierung an und hat ein Dipolmoment von 1.47 D. Die beiden möglichen Orientierungen relativ zum Feldverlauf zeichnen sich durch eine unterschiedliche Energie aus. Das gleiche gilt natürlich auch, wenn ein NH₃-Molekül in die Nähe eines anderen Atoms bzw. Moleküls kommt und chemische Kräfte wirken. Daher kann zum Beispiel eine chemische Reaktion bevorzugt mit einem Ende des NH₃-Moleküls erfolgen.

Die bislang besprochene Bewegung der H-Atome relativ zum N-Atom entspricht der symmetrischen Biegeschwingung (ν_2). Daneben gibt es noch drei weitere Normalschwingungen im NH₃-Molekül (s. Tab. 13.2), von denen die letzten beiden zweifach entartet sind.

14 Molekulare, elektronisch angeregte Zustände

Bislang haben wir uns nur mit Molekülen im elektronischen Grundzustand beschäftigt. Wir haben gelernt, wie wir die Elektronenkonfiguration bestimmen können, und wir haben uns mit den Rotations-Schwingungszuständen und -anregungen beschäftigt. Bei letzteren änderte sich die Elektronenkonfiguration nicht, weshalb wir für unsere Betrachtung nur die Kernkoordinaten berücksichtigen mussten. Natürlich können Moleküle genauso elektronisch angeregt werden, wie dies für Atome der Fall war. Dabei geht das System der Elektronen von einer Konfiguration in eine andere über. Wir nennen diese verschiedenen Konfigurationen Zustände. Insoweit wie unser Eielektronenbild gerechtfertigt ist, können wir sagen, dass dies bedeutet, dass wir eine Anregung durchführen, bei der ein Elektron von einem Orbital in ein anderes überführt wird.

Die Situation ist aber gegenüber jener, die wir bei den Atomen kennengelernt haben, insoweit komplizierter, als die Zahl der Möglichkeiten viel größer ist, und sich eine ganze Reihe anderer Eigenschaften, die zum Teil aus der Elektronenkonfiguration abgeleitet sind, gleichzeitig ändern können. Z.B. ist NH_3 im Grundzustand pyramidal, in den elektronisch angeregten Zuständen aber zumeist planar. Umgekehrt bedeutet dies aber auch, dass wir aus der Spektroskopie der elektronischen Zustände eine Fülle von Informationen gewinnen können.

Wir werden uns in der folgenden Diskussion auf eine Betrachtung zweiatomiger Moleküle konzentrieren.

14.1 Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle

Bei den Atomen hatten wir gesehen, dass neben der Hauptquantenzahl der Gesamtbahndrehimpuls der Elektronen L eine wesentliche Größe war. Das ist in Molekülen nicht anders, nur wirken die Atomkerne auf den Bahndrehimpuls der Elektronen wie ein starkes elektrisches Feld. Die Situation ist ganz analog zu einem Atom in einem äußeren Feld. In diesem elektrischen Feld wird der Bahndrehimpuls ausgerichtet, und seine Projektionsquantenzahl kann wie üblich die ganzzahligen Werte $-L$ bis L annehmen. Diese Quantenzahl nennt man Λ (Abb. 14.1). Sie wird zur eigentlichen bestimmen-

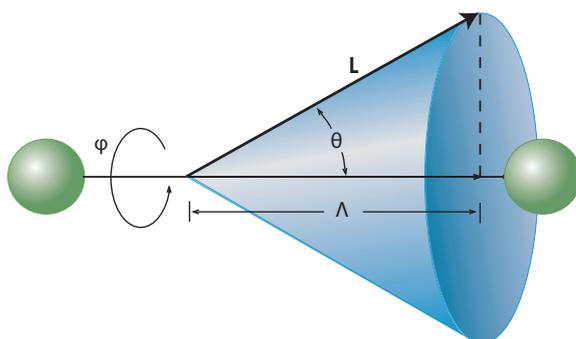


Abbildung 14.1: Kopplung des Gesamtdrehimpulses, L , an die Molekülachse. Nur die Projektion von L auf die Molekülachse, Λ , ist wohl definiert.

den guten Quantenzahl in zweiatomigen Molekülen. Daher bezeichnet man nach ihr die Zustände mit Σ , Π , Δ , ... Die nächste wichtige Eigenschaft ist die Multiplizität, die sich aus der Addition der Spins ergibt. Des Weiteren zählen wir die Zustände von unten ab, wobei wir die Buchstaben X , A , B , C , ... als Laufindex verwenden. Der Grundzustand wird immer X genannt. Aus historischen Gründen ist die Bezeichnung manchmal nicht ganz konsistent. Diejenigen Zustände mit der gleichen Multiplizität wie die des Grundzustand bezeichnen wir mit großen Buchstaben, die anderer Multiplizität mit kleinen Buchstaben. Σ -Zustände können des Weiteren symmetrisch bzw. anti-symmetrisch hinsichtlich einer Spiegelung an einer Ebene, die die Molekülachse enthält, sein. Dies wird durch ein hochgestelltes + bzw. - Zeichen indiziert. Hinzu kommt noch für homonukleare Moleküle, dass aufgrund der Austauschbarkeit der Atome ein Zustand gerade oder ungerade Parität aufweisen muss, d.h. seine Wellenfunktion muss symmetrisch oder anti-symmetrisch hinsichtlich einer Inversion aller Ortskoordinaten sein. Dies wird durch ein tiefgestelltes g bzw. u indiziert. Wie wir später sehen werden, wird manchmal noch der Gesamtdrehimpuls als tiefgestellter Index angegeben.

Das Sauerstoffmoleküle hat, wie wir oben diskutiert haben (Abb. 10.8), die Elektronenkonfiguration $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^2$. Ohne daran irgendwas zu ändern, können wir eine ganze Reihe von elektronischen Zuständen bilden. Wir erwarten, dass $\Lambda = 0$ oder ± 2 . S kann die Werte 0 oder 1 annehmen. Daher sollten wir Singulett- oder Triplett-Zustände erwarten. Das Produkt beider π_g -Funktionen ist immer noch gerade. Damit würden wir die folgenden Zustände erwarten: ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^1\Sigma_g^-$, ${}^3\Sigma_g^+$, ${}^3\Sigma_g^-$, ${}^1\Delta_g$, ${}^3\Delta_g$. Das vernachlässigt aber, dass die Elektronen Fermionen sind und für diese muss die Gesamtwellenfunktion anti-symmetrisch sein (Pauli-Prinzip). In Singulett-Zuständen ist die Spinwellenfunktion anti-symmetrisch und muss daher mit symmetrischen Elektronen-(Raum)-Wellenfunktionen, d.h. g , +-Zuständen, kombiniert werden. Umgekehrt, müssen Triplett-Zustände g , - sein. Der ${}^3\Delta_g$ -Zustand verstöße gegen das Pauli-Prinzip.

Daher gibt es nur die drei Zustände: $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_g^-$ und $^1\Delta_g$.

Das Sauerstoffmolekül hat nach der Hund'schen Regel, wonach der Grundzustand die maximale Multiplizität aufweist, einen Triplet-Grundzustand. Er heißt komplett $X^3\Sigma_g^-$, da die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses Null ist. Der Zustand ist gerade hinsichtlich der Vertauschung der beiden Sauerstoffatome, aber anti-symmetrisch hinsichtlich der Spiegelung. Andere Elektronenkonfigurationen als $\dots(2p\pi_g)^2$ führen zu weiteren, energetisch höher liegenden Zuständen mit den gleichen Dissoziationsprodukten, $O(^3P) + O(^3P)$. Zu diesen gehört der erste angeregte Triplet-Zustand, $A^3\Sigma_u^+$. Allerdings ist ein optischer Übergang in diesen verboten. Er wird als sehr schwaches sog. Herzberg I Band zwischen 300 und 250 nm beobachtet. Übergänge in den nächsthöheren $^3\Sigma$ -Zustand, $B^3\Sigma_u^-$, der sich aber aus $O(^3P) + O(^1D)$ ableitet und eine Elektronenkonfiguration $\dots(2p\pi_u)^3(2p\pi_g)^3$ hat, führen zum Schumann-Runge System unterhalb von 200 nm.

Die Singulett-Zustände werden mit kleinen Buchstaben, a, b, \dots , bezeichnet. Optische Übergänge in diese Zustände sind aus dem Grundzustand verboten, obwohl dies die energetisch niedrigsten angeregten Zustände sind. Der $a^1\Delta$ -Zustand ist metastabil, da er auch molekulare Stöße gut überlebt. Daher lassen sich experimentell recht hohe Dichten in diesem Zustand, in dem das Molekül elektronische Anregungsenergie mit sich führt, erzeugen.

Zu jedem dieser Zustände gehört eine Potentialkurve, da sich ja die Energie als Funktion des Abstandes zwischen den Atomen ändert. Welche Vielfalt an Potentialkurven sich ergibt, ist in Abb. 14.2. an Hand des O_2 -Moleküls dargestellt.

14.2 Übergangswahrscheinlichkeiten und Franck-Condon-Faktoren

Beim Übergang zwischen zwei verschiedenen elektronischen Zuständen eines Moleküls erfolgt im allgemeinen simultan eine Änderung der Vibrations- und Rotationsenergie. Für jeden elektronischen Zustand können wir die Termenergie hinschreiben

$$T_e + G(v) + F_v(J), \quad (14.1)$$

wobei T_e die Energiedifferenz zwischen dem Minimum in der Potentialkurve eines bestimmten Zustandes und dem Minimum in der Kurve des Grundzustandes misst. $G(v)$

Tabelle 14.1: Grundzustände einiger zweiatomiger Moleküle

Molekül	H_2^+	H_2	B_2	C_2	O_2	CO	OH	NO
Grundzustand	$X^2\Sigma_g^+$	$X^1\Sigma_g^+$	$X^3\Sigma_g^-$	$X^1\Sigma_g^+$	$X^3\Sigma_g^-$	$X^1\Sigma^+$	$X^2\Pi$	$X^2\Pi_{1/2}$

14.2 Übergangswahrscheinlichkeiten und Franck-Condon-Faktoren

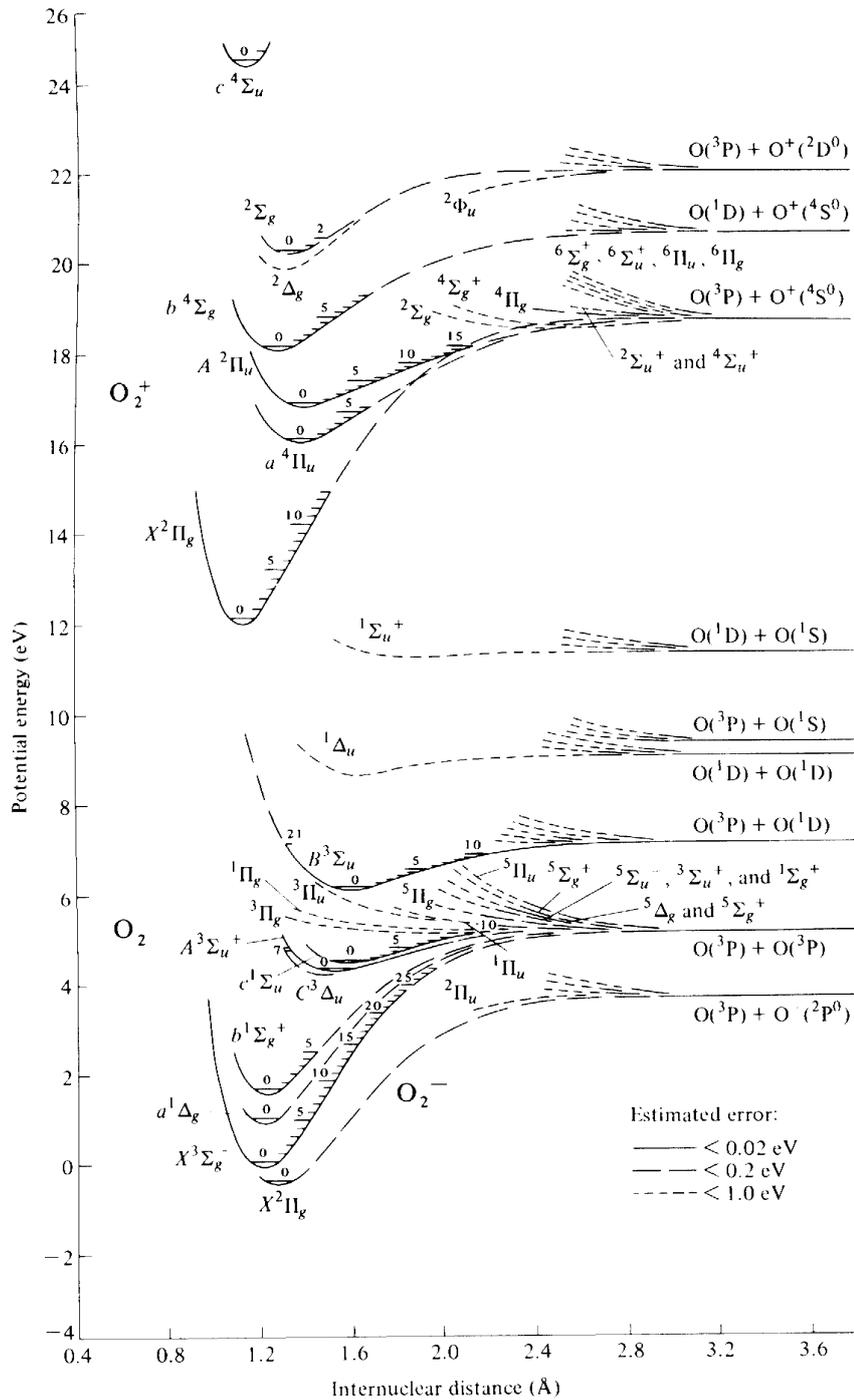


Abbildung 14.2: Potentialkurven des Sauerstoff-Moleküls und seines negativen bzw. positiven Ions. Nach [5].

ist die Vibrationsenergie und $F_v(J)$ die Rotationsenergie, wobei wir mit dem Index an-
deuten, dass die exakte Größe vom Vibrationszustand abhängt. Übergänge erfolgen
nun zwischen zwei solchen Niveaus, die jeweils zu unterschiedlichen elektronischen
Zuständen gehören. Die Energiedifferenz ist dann gegeben durch

$$\Delta E = (T'_e - T''_e) + G(v') + F_{v'}(J') - G(v'') - F_{v''}(J''), \quad (14.2)$$

wobei der Konvention folgend die einfach gestrichenen Größen zum energetisch höhe-
ren Zustand und die doppelt gestrichenen zum energetisch unteren Zustand gehören.
D.h. $T''_e = 0$, falls der untere Zustand der Grundzustand ist.

Wir wollen uns zuerst mit der Frage befassen, welche Vibrationszustände bei einem
elektronischen Übergang gekoppelt werden. Wir hatten diskutiert, dass in einem rei-
nen Rotations-Vibrationsspektrum die recht strikte Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ gilt. Für
ein anharmonisches Potential treten auch weitere Übergänge auf, aber sie sind von ver-
gleichsweise geringer Intensität. Der Grund war, dass die Matrixelemente der Form
 $\langle v' | R - R_e | v'' \rangle$ ähnlich waren zu $\langle v' + 1 | v'' \rangle$. Der letzte Ausdruck ist gleich Null, außer
wenn $v' + 1 = v''$, da die Vibrationswellenfunktionen zueinander orthogonal sind. Diese
Regel gilt nicht für Übergänge zwischen Vibrationsniveaus unterschiedlicher elektroni-
scher Zustände, da die Wellenfunktionen aufgrund der unterschiedlichen Potentialkur-
ven einen ganz unterschiedlichen Verlauf nehmen können. In der Tat gilt die Regel nur
dann, wenn die Potentialkurven der beteiligten Zustände sehr ähnlich sind.

Im allgemeinen erfolgen Übergänge zwischen vielen Vibrationsniveaus. Um die relati-
ven Intensitäten zu bestimmen, müssen wir die Matrixelemente

$$d_{if} = \langle \Psi_f | \boldsymbol{\mu} | \Psi_i \rangle = \langle \Psi' | \boldsymbol{\mu} | \Psi'' \rangle \quad (14.3)$$

selbst betrachten. Wir wenden wieder die Born-Oppenheimer-Näherung an, die besagt,
dass wir die Elektronen und Kernbewegung separieren und deswegen die Gesamtwell-
enfunktion als Produkt einer Elektronenwellenfunktion und einer Kernwellenfunktion
schreiben können

$$\Psi = \psi_{el}(\mathbf{r}, R) \psi_{vib}(R), \quad (14.4)$$

wobei wir für den Augenblick den Winkelanteil nicht mitschreiben. Wir können das Di-
polmoment $\boldsymbol{\mu}$ aufspalten in den Anteil, der von den Elektronen kommt, und denjenigen,
der von den Atomkernen kommt,

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{el} + \boldsymbol{\mu}_{nucl} = - \sum_i e \mathbf{r}_i + \sum_\alpha e Z_\alpha \mathbf{R}_\alpha. \quad (14.5)$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} d_{if} &= \int \psi_{el}'^* \psi_{vib}'^* (\boldsymbol{\mu}_{el} + \boldsymbol{\mu}_{nucl}) \psi_{el}'' \psi_{vib}'' \, d\mathbf{r} \, dR \\ &= \int \left(\int \psi_{el}'^* \boldsymbol{\mu}_{el} \psi_{el}'' \, d\mathbf{r} \right) \psi_{vib}'^* \psi_{vib}'' \, dR + \int \psi_{el}'^* \psi_{el}'' \, d\mathbf{r} \int \psi_{vib}'^* \boldsymbol{\mu}_{nucl} \psi_{vib}'' \, dR. \end{aligned} \quad (14.6)$$

Wenn wir verschiedene elektronische Zustände betrachten, ist der zweite Summand identisch Null, da die beiden elektronischen Wellenfunktionen orthogonal sind.

Wir definieren als elektronisches Übergangsmoment

$$D_{el}(R) = \int \psi'_{el}{}^* \boldsymbol{\mu}_{el} \psi''_{el} \, d\mathbf{r}. \quad (14.7)$$

Wenn wir weiter annehmen, dass dieses nicht stark mit R variiert, solange wir nur den Bereich betrachten, über den sich eine Vibrationswellenfunktion erstreckt, dann erhalten wir

$$d_{if} = \overline{D_{el}(R)} \int \psi'_{vib}{}^* \psi''_{vib} \, dR. \quad (14.8)$$

D.h. die relative Intensität der Übergänge zwischen verschiedenen Vibrationszuständen ist gegeben durch das Quadrat der Überlappintegrale der respektiven Wellenfunktionen

$$|\langle v' | v'' \rangle|^2 = \left| \int \psi'_{vib}{}^* \psi''_{vib} \, dR \right|^2. \quad (14.9)$$

Dieser Ausdruck wird *Franck-Condon-Faktor* genannt, da [J. Franck](#) (b. 26. Aug. 1882, Hamburg – d. 21. Mai 1964, Göttingen) und [E.U. Condon](#) (b. 2. März 1902, Alamos – d. 26. März 1974, Boulder) unabhängig voneinander 1926 zuerst das dahinterstehende Prinzip postulierten.

Um dieses Prinzip physikalisch zu interpretieren, müssen wir zum Ursprung der Born-Oppenheimer-Näherung zurückgehen. Das dahinter stehende Argument war, dass sich die Elektronen aufgrund ihrer leichteren Masse schneller bewegen als die Atomkerne. D.h. in der Zeit, die für einen elektronischen Übergang benötigt wird - ein Konzept, das hier vollständig undefiniert ist, aber diese Zeit sollte bei $h/\Delta E \approx 10^{-16}$ s liegen - bewegen sich die Atomkerne nicht und ändern ihre Bewegung auch nicht. D.h. Ort *und* Impuls der Atomkerne werden sich bei einem elektronischen Übergang nicht ändern. Im Bild der Potentialkurven müssen daher die Übergänge senkrecht erfolgen. Berücksichtigen wir nun die Wellenfunktionen, so erkennen wir, dass nur diejenigen Gebiete des angeregten Zustandes erreichbar sind, für die die Vibrationswellenfunktionen des Ausgangs- *und* des Endzustandes eine signifikante Dichte aufweisen. Weist des weiteren die Wellenfunktion im angeregte Zustand einen deutlich anderen Abstand der Knoten auf, so kommt es aufgrund von (14.9) zu keiner signifikanten Übergangswahrscheinlichkeit, da das Integral des Produkts zweier oszillierender Funktionen stark unterschiedlicher Frequenz klein ist. Wir erinnern uns, dass die Oszillationsfrequenz der Wellenfunktion die Geschwindigkeit, d.h. den Impuls, widerspiegelt.

Man kann daher zwei Fälle unterscheiden (Abb. 14.3). Weisen angeregter und Ausgangszustand den gleichen Gleichgewichtsabstand auf, so besteht die größte Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Zuständen gleichen v . Je stärker die Vibrationsquantenzahlen voneinander abweichen, desto kleiner wird die Übergangswahrscheinlichkeit.

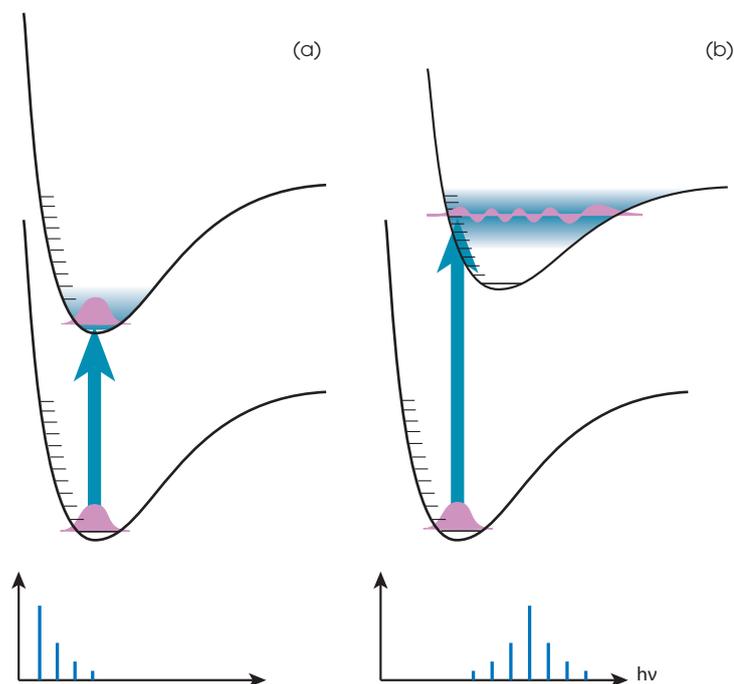


Abbildung 14.3: Bevorzugte Übergänge nach dem Franck-Condon-Prinzip zwischen zwei Zuständen mit gleichem Gleichgewichtsabstand (a) und verschobenen Gleichgewichtsabständen (b). Die Schattierung kennzeichnet den Bereich von Vibrationszuständen, in den Übergänge am wahrscheinlichsten sind. Die Graphen unten zeigen das sich ergebende Absorptionsspektrum.

Weichen die Gleichgewichtsabstände von einander ab, so ist der wahrscheinlichste Übergang aus $v'' = 0$ der in einen höheren Vibrationszustand des elektronisch angeregten Moleküls ($v' > 0$). Letzter ist zumeist dadurch gekennzeichnet, dass eines der beiden Maxima der Vibrationswellenfunktion bei den klassischen Umkehrpunkten bei dem gleichen Abstand liegt, wie das Maximum in der Grundzustandswellenfunktion. Die Situation, dass der Gleichgewichtsabstand im angeregten Zustand größer ist, tritt sehr häufig auf, falls der untere Zustand der elektronische Grundzustand ist, da der Grundzustand der Zustand mit der niedrigsten Energie, und d.h. meist mit der stärksten chemischen Bindung ist, während der angeregte Zustand oft eine kleinere Bindungsordnung aufweist.

Ähnliches gilt natürlich auch für den zeitumgekehrten Vorgang der Emission. In dem System mit verschobenen Gleichgewichtsabständen erfolgt die Emission vornehmlich in vibrationsangeregte Niveaus. Dies erklärt die oft für Moleküle in Lösung beobachtete

Rotverschiebung zwischen Absorption und Emission. Das Lösungsmittel bewirkt eine schnelle Schwingungsrelaxation. Letztere erfolgt schneller als die Reemission des absorbierten Photons. Im ersten Schritt wird das Molekül durch Absorption eines Photons in ein höheres Vibrationsniveau des angeregten Zustand überführt, von dort relaxiert es in $v' = 0$, um sodann in ein vibrationsangeregtes Niveaus des Grundzustandes durch Emission zurückzukehren.

Im allgemeinen wird daher das Spektrum eine Progression von Vibrationsbanden aufweisen. Aus einem solchen Spektrum kann die Dissoziationsenergie D_0 abgeschätzt werden, sofern eine genügende Zahl von Vibrationsübergängen beobachtet werden konnte. Trägt man die Energien der einzelnen Vibrationsübergänge $\Delta E_v = E_{v+1} - E_v$ gegen v auf, so sollte sich ein linearer Zusammenhang ergeben, sofern (3.19) eine hinreichende Beschreibung ist. Durch Extrapolation erhält man dann den Wert von v für den ΔE negativ wird. Dies ist die sogenannte *Birge-Sponer-Extrapolation*, und die Fläche unter dieser extrapolierten Kurve gibt – wie man sich leicht überzeugen kann – einen Näherungswert für D_0 . Zumeist wird die Dissoziationsenergie in diesem Verfahren aber leicht überschätzt.

14.3 Rotationsstruktur

Die Linien in einen solchen elektronisches Anregungsspektren sind nicht scharf, sondern relativ breit. Betrachtet man so ein Spektrum mit hoher Auflösung, so kann man oft eine Struktur beobachten, die auf die Rotation zurückgeht, so das es sich nicht wirklich um Linien sondern um *Banden* handelt. Diese Feinstruktur kommt von den Energiedifferenzen

$$F_{v'}(J') - F_{v''}(J'') \quad (14.10)$$

in (14.2). Wir wollen dies zuerst für den einfachsten Fall betrachten: einen $^1\Sigma^- \rightarrow ^1\Sigma^-$ Übergang. In der einfachsten Näherung gilt, dass

$$F_v(J) = B_v J(J+1). \quad (14.11)$$

Wir beachten die kanonischen Auswahlregel für $\Delta J = J' - J''$, nämlich $\Delta J = 0, \pm 1$. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \Delta E_P(J) &= \Delta E_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2 \\ \Delta E_Q(J) &= \Delta E_0 + (B' - B'')J + (B' - B'')J^2 \\ \Delta E_R(J) &= \Delta E_0 + 2B' + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2, \end{aligned} \quad (14.12)$$

wobei wir der Einfachheit halber J für J'' geschrieben haben. Die Indizes, P, Q und R, bezeichnen diese Übergänge als P-, Q- bzw. R-Linie.

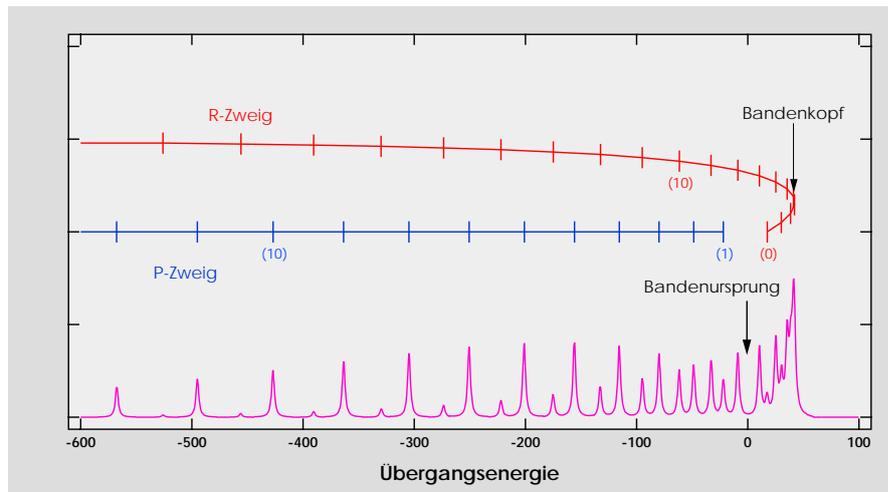


Abbildung 14.4: Fortrat-Parabel für einen $^1\Sigma^- \rightarrow ^1\Sigma^-$ -Übergang. Im unteren Teil ist das resultierende Spektrum aufgetragen. Die Stärke der einzelnen Linien ergibt sich aus der Entartung, dem Hönl-London-Faktor und einer angenommenen Boltzmann-Verteilung im Grundzustand.

Wir sehen, dass die Positionen der Linien um einen Term ΔE_0 herum liegen, der sich aus der Differenz der elektronischen und Vibrationsenergien ergibt. Diese Position heißt *Bandenursprung*. An diese Stelle liegt keine Linie, da es keine P-Linie mit $J'' = 0$ gibt. Von diesem aus ergibt sich die Linienposition in der P- und R-Bande aus einem Term, der linear in J ist und etwa das Doppelte einer Rotationskonstante zum Vorfaktor hat, und einem zweiten Term der quadratisch in J ist, aber die Differenz der Rotationskonstanten zum Vorfaktor hat. Der letzte Term wird für kleine J immer vernachlässigbar sein. Für größere J wird er überwiegen. Da er immer in einem Fall das umgekehrte Vorzeichen hat wie der lineare Term, wird er die Richtung, in der die jeweils nächste Linie positioniert ist, entweder in der P- oder in der R-Bande irgendwann umkehren. In diesem Umkehrbereich liegen die Linien sehr eng zusammen, so dass sie oft experimentell nicht aufgelöst werden können. Durch die Überlagerung der Linien erscheint eine hohe Intensität bzw. Absorption. Den Umkehrpunkt nennt man *Bandenkopf*. Trägt man diese Linienabfolge auf, so erhält man eine Parabel, die *Fortrat-Parabel* genannt wird (Abb. 14.4). Ob der Bandenkopf bei größeren oder kleineren Energien als der Bandenursprung liegt, hängt von der Größenrelation von B' und B'' ab.

Für die Q-Bande tritt ein Term auf, der linear in J ist, aber mit der Differenz der Rotationskonstanten als Vorfaktor. Daher liegen diese Linien oft sehr nahe zusammen. Die Q-Bande ist allerdings für Übergänge zwischen zwei Σ -Zuständen verboten.

14.4 Drehimpulskopplung und Hund'sche Kopplungsfälle

Wollen wir die Rotationsstruktur von Molekülen behandeln, die einen elektronischen Bahndrehimpuls und/oder Spin besitzen, so wird die Situation komplizierter als im vorherigen Abschnitt für ein $^1\Sigma$ -System diskutiert. Die Schwierigkeit kommt daher, dass das Molekül im Raum rotiert, also einen Drehimpuls hat, und die Elektronen wiederum (scheinbar) im Molekül rotieren und einen Gesamtbahndrehimpuls aufweisen. Dieses Problem ist theoretisch schwer zu behandeln. Am Ende der Betrachtung läuft es darauf hinaus, dass der Gesamtdrehimpuls der Elektronen, der Gesamtspin und die Rotation des Moleküls auf die eine oder andere Weise zu einem Gesamtdrehimpuls koppeln. Eigentlich ist letzterer die einzige wohl definierte Größe, für die es immer eine gute Quantenzahl gibt. Praktisch gibt es aber eine Reihe von Möglichkeiten, die die Mehrzahl der Moleküle gut beschreibt. Diese werden *Hund'sche Kopplungsfälle* genannt. Es gibt die Fälle (a) - (e). Wir werden aber hier nur (a) - (c) kurz diskutieren.

Hund'scher Fall (a). In diesem Kopplungsschema (Abb. 14.5) ist die Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und dem durch die Präzession des Bahndrehimpuls der Elektronen um die Kernverbindungsachse hervorgerufenen Magnetfeldes stärker als die direkte Kopplung zwischen \mathbf{L} und \mathbf{S} , so dass diese einzeln an die Molekülachse binden. Dies ist für leichte Atome der Fall und analog zur Russell-Saunders-Kopplung für Atome. Wie oben wird die Projektion von \mathbf{L} auf die Molekülachse $\mathbf{\Lambda}$ genannt, die Projektion des Spins $\mathbf{\Sigma}$, die Addition $\mathbf{\Omega} = \mathbf{\Lambda} + \mathbf{\Sigma}$. Der Rotationsdrehimpuls \mathbf{R} , der senkrecht auf der Molekülachse steht, koppelt mit $\mathbf{\Omega}$ zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} . Die guten Quantenzahlen sind J und $\Omega = \Lambda + \Sigma$. Die Rotationsenergie der einzelnen J, Ω -Zustände ist gegeben durch

$$B [J(J + 1) - \Omega^2] + A\Omega^2, \quad (14.13)$$

wobei A die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ist.

Hund'scher Fall (c). In enger Beziehung zum Fall (a) steht der Fall (c) (Abb. 14.6). Auch in diesem Fall sind die guten Quantenzahlen J und Ω . Aber die Spin-Bahn-Kopplung ist so stark, dass \mathbf{L} und \mathbf{S} gekoppelt sind und den elektronischen Gesamtdrehimpuls \mathbf{J}_a bilden. Dieser koppelt dann an die Molekülachse mit der Projektion $\mathbf{\Omega}$. Diese bildet dann zusammen mit dem Rotationsdrehimpuls \mathbf{R} den Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} .

Die Formel für die Energieniveaus ist dieselbe wie für Fall (a), aber A ist so groß, dass Niveaus mit verschiedenem Ω wie verschiedene elektronische Zustände erscheinen. Moleküle wie Br_2 und I_2 gehören in diese Kategorie.

Hund'scher Fall (b). Wenn für ein zweiatomiges Molekül $\Lambda = 0$ und $S \neq 0$ ist, dann gilt Fall (b) (Abb. 14.7). In diesem Schema koppelt \mathbf{S} nicht an die Molekülachse, sondern steht fest im Raum, während das Molekül darunter rotiert. Die guten Quantenzahlen sind S und der Gesamtdrehimpuls J , der alle ganzzahligen Werte zwischen $R + S$ und

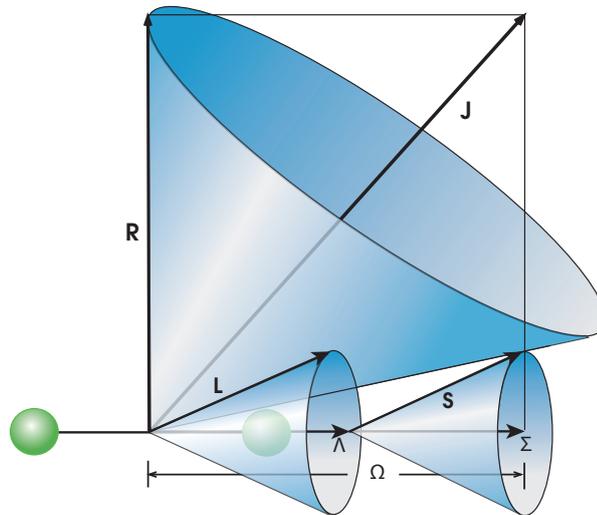


Abbildung 14.5: Hund'scher Kopplungsfall (a). Nach [5].

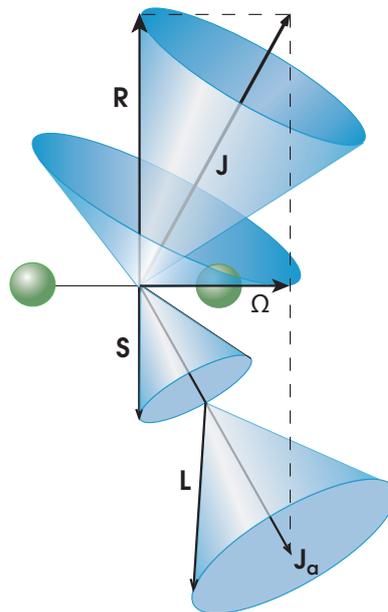
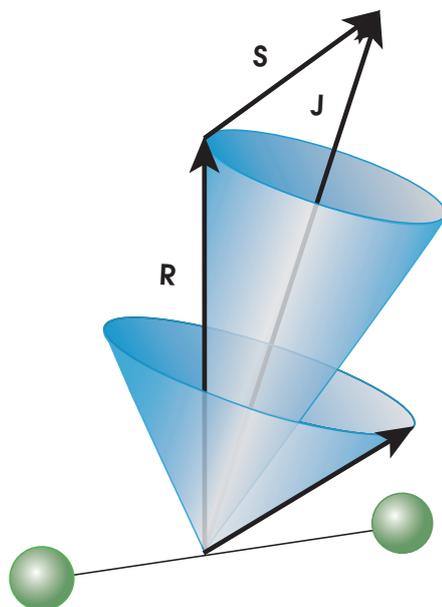


Abbildung 14.6: Hund'scher Fall (c). Nach [5].


 Abbildung 14.7: Hund'scher Fall (b) für $\Lambda = 0$. Nach [5].

$R - S$ annehmen kann. D.h. jedes Rotationsniveau ist in $2S + 1$ Komponenten aufgespalten. Diesen Fall findet man für Moleküle wie CN, NH und O_2 . Für einen $^3\Sigma$ -Zustand wie den Grundzustand von O_2 sind die Niveaus gegeben durch

$$\begin{aligned}
 F_1(R) &= B_v R(R+1) + \gamma(R+1) - \frac{2\lambda(R+1)}{2R+3} & (J = R+1) \\
 F_2(R) &= B_v R(R+1) & (J = R) \\
 F_3(R) &= B_v R(R+1) - \gamma R - \frac{2\lambda R}{2R-1} & (J = R-1),
 \end{aligned}
 \tag{14.14}$$

wobei γ die Spin-Bahn- und λ die Spin-Spin-Kopplungskonstante ist.

In dem selteneren Fall, dass $\Lambda \neq 0$ und \mathbf{S} trotzdem nicht an die Molekülachse koppelt, koppeln \mathbf{R} und $\mathbf{\Lambda}$ zu einem Drehmoment \mathbf{N} , welcher dann mit \mathbf{S} zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} koppelt.

Obwohl diese Kopplungsfälle für die meisten Moleküle ein adäquates Modell bieten, sollte man sich doch einprägen, dass es sich um idealisierte Vorstellungen handelt. Jedes spezielle Molekül wird weitere interne Wechselwirkungen aufweisen, die zu berücksichtigen sind. Jeder einzelne elektronische Zustand eines Moleküls kann zu einem anderen Kopplungsfall gehören. Darüber hinaus ist der Kopplungsfall oft eine Funktion der Rotationsanregung des Moleküls. Alle Moleküle gehen für hohe Rotationszustände in den Fall (c) über. Aber nicht nur das, der Kopplungsfall ist oft auch eine Funktion des Atomabstandes. D.h. für vibratorisch hoch angeregte Zustände kann sich der

Kopplungsfall mit der Vibrationsbewegung ändern, so dass das Molekül während jeder Vibrationsperiode zweimal seinen Kopplungsfall ändert. Dies macht die akkurate Interpretation von Spektren oft hochkompliziert, aber auch spannend.

Merken muss man sich aber, dass die genaue energetische Lage und Abfolge der Rotationsniveaus in einem Molekül im Detail davon abhängt, wie die verschiedenen Drehimpulse miteinander zum Gesamtdrehimpuls koppeln.

Einige dieser Überlegungen, die wir hinsichtlich der Symmetrien und Bezeichnungen der elektronischen Zustände von zweiatomigen Molekülen angestellt habe, sind auch für polyatomare Moleküle sinnvoll, andere nicht. Nur symmetrische lineare Moleküle wie CO_2 and C_2H_2 weisen eine Inversionsymmetrie auf. Daher gibt man hier g oder u an.

Für alle linearen Moleküle mit Σ -Zuständen ist es sinnvoll, da für diese $\Lambda = 0$, auch die Symmetrie hinsichtlich einer Spiegelung an einer Ebene, die die Molekülachse enthält, zu betrachten. Wenn bei der Reflektion keine Vorzeichenänderung eintritt, wird der Zustand mit $+$ bezeichnet, wenn sich das Vorzeichen umdreht, dann mit $-$. Wenn das Moleküle keine Symmetrieebenen nicht aufweist, wird kein Zeichen angegeben. Als ein Beispiel: der Grundzustand von CO_2 weist $S = 0$, $\Lambda = 0$, gerade Parität and gerade Reflektionssymmetrie auf. Der Grundzustand ist ein ${}^1\Sigma_g^+$ -Zustand. HCN weist den selben Satz von Quantenzahlen und Symmetrien auf mit Ausnahme der Inversionsymmetrie, die nicht länger anwendbar ist. Sein Grundzustand wird daher mit ${}^1\Sigma^+$ bezeichnet.

Für nicht-lineare Moleküle sind Λ , Ω and Σ keine guten Quantenzahlen. Spinmultiplizität hingegen ist eine wichtige Quantenzahl, obwohl nicht mehr ganz strikt eingehalten. Nichtsdestoweniger ist die Angabe wertvoll genug, dass sie gemeinhin hochgestellt angegeben wird, wie für lineare Moleküle. Parität (+ and $-$) ist keine sinnvolle Frage mehr, aber die Inversionsymmetrie kann angegeben werden. Da Λ keine gute Quantenzahl ist, wird der Buchstabe, der den Zustand bezeichnet, von der irreduziblen Darstellung des Orbitals übernommen, das den angeregten Zustand charakterisiert. Das heißt elektronische Zustände in polyatomaren Molekülen tragen Bezeichnungen wie ${}^1A_g^1$ für einen singulett, gerade Zustand mit A_1 -Symmetrie. Die meisten polyatomaren Moleküle haben einen Singulett-Grundzustand. Generell, wird die Serie der Singulett-Zustände mit S_0 (Grundzustand), S_1 (erster angeregter Zustand), usw. bezeichnet und eine Serie von Triplett-Zuständen als T_1 , T_2 , ...

14.5 Hönl-London-Faktoren

Will man die Intensität einer Rotationslinie berechnen, so muss man ebenfalls die Kopplung der Drehimpulse beachten. Bei der Herleitung des Franck-Condon-Faktors haben wir die Rotation vernachlässigt. Wollen wir sie berücksichtigen, so müssen wir die Ge-

samtwellenfunktion als Produkt aus elektronischer Wellenfunktion und Kernwellenfunktion schreiben

$$\Psi = \psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_{nucl}(\mathbf{R}). \quad (14.15)$$

Die Kernwellenfunktion lässt sich als Produkt aus einer Vibrationswellenfunktion und einer Rotationswellenfunktion, die nur von ϑ und φ abhängt, schreiben

$$\psi_{nucl}(\mathbf{R}) = \psi_{vib}(\mathbf{R}) \psi_{rot}(\vartheta, \varphi). \quad (14.16)$$

Da das Dipolmoment nicht von diesen Variablen abhängt, erhalten wir gegenüber (14.8) lediglich einen zusätzlichen Faktor der Form

$$\int \psi_{rot}^{f*}(\vartheta, \varphi) \psi_{rot}^i(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi. \quad (14.17)$$

Dieses Integral hängt von den Quantenzahlen $J''M''$ und $J'M'$ der beiden Zustände ab. Summiert man über alle M' und M'' , d.h. alle möglichen Orientierungen des Moleküls im Raum, so erhält man den *Hönl-London-Faktor*, $S_{J'', J'}$. Seine Berechnung wird dadurch kompliziert, dass er eine Funktion des Gesamtdrehimpulses ist. D.h. für ihre Berechnung muss man wissen, welcher Hund'sche Kopplungsfall anzunehmen ist. Die Berechnung ist dann gradlinig, setzt aber Kenntnis der *Drehimpulsalgebra* voraus.

Wir wollen daher zur Illustration nur den einfachsten Fall betrachten. Für einen reinen Rotationsübergang $J \rightarrow J' = J + 1$ mit $\Delta K = 0$ ergibt sich für einen symmetrischen Kreis

$$\frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)}. \quad (14.18)$$

Für ein zweiatomiges Moleküle können wir $K = 0$ setzen. D.h. dieser Faktor fällt von 1 auf $1/2$, wenn J von 0 nach ∞ ansteigt. Diesen Faktor haben wir bei der Diskussion des Spektrums in Abb. 5.6 unter den Tisch fallen lassen. Nun können wir angeben, dass die Linienstärke als Produkt aus Übergangsmatrixelement und Besetzung im Ausgangszustand

$$\propto \mu^2 \frac{(J+1)}{(2J+1)} (2J+1) e^{-BJ(J+1)/k_B T} = \mu^2 (J+1) e^{-BJ(J+1)/k_B T} \quad (14.19)$$

ist. Bei diesen Bemerkungen wollen wir es hier belassen.

14.6 Auswahlregeln

Damit ein Übergang zwischen elektronischen Zuständen beobachtet werden kann, ist es notwendig, dass der Ausdruck

$$\int \varphi_{el}^{f*} \mu_e \varphi_{el}^i \, d\mathbf{r} \quad (14.20)$$

nicht Null wird (s. Kap. 9.2.3) Dafür muss der Integrand symmetrisch hinsichtlich einer Reflektion an einer Ebene, die die Molekülachse enthält, sein. Die elektronische Wellenfunktion eines Σ -Zustandes ändert entweder ihr Vorzeichen (Σ^-) oder nicht (Σ^+). Des Weiteren ändert μ_z , die Komponente entlang der Molekülachse, ihr Vorzeichen nicht. Daher ändert $\varphi_{el}^{f*} \mu_z \varphi_{el}^i$ sein Vorzeichen, wenn φ_{el}^f ein Σ^+ - und φ_{el}^i ein Σ^- -Zustand ist, und umgekehrt. Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Spiegelsymmetrie sind daher verboten. Gleiches gilt für $\varphi_{el}^{f*} \mu_x \varphi_{el}^i$ und $\varphi_{el}^{f*} \mu_y \varphi_{el}^i$, da diese ihr Vorzeichen bei Reflektion an der yz - bzw. xz -Ebene ändern. Daher ist z die Richtung des Dipolübergangsmoments. Ein Übergang zwischen Σ -Zuständen gleicher Spiegelsymmetrie ist also auch nur erlaubt, wenn die z -Richtung, Molekülachse, mit der Polarisationsrichtung des Lichts zusammenfällt. Beide Übergänge, $\Sigma^+ \longleftrightarrow \Pi$ und $\Sigma^- \longleftrightarrow \Pi$, sind erlaubt.

Für homonuklearen Molekülen müssen wir auch noch die Inversionssymmetrie beachten. Da die Komponenten des Dipolmoments, μ_i , bei Reflektion am Inversionszentrum ihr Vorzeichen ändern, müssen sich die beiden Zustände hinsichtlich der Inversionssymmetrie unterscheiden. D.h. nur die folgenden Übergänge sind erlaubt:

$$\Sigma_g^+ \longleftrightarrow \Sigma_u^+ \text{ und } \Sigma_g^- \longleftrightarrow \Sigma_u^- \quad (14.21)$$

Weitere Auswahlregeln gelten für die Quantenzahlen der Projektion des Bahndrehimpulses, Λ und des Spins, Σ . In der Folge sind die Übergänge ${}^2\Pi_{1/2} \longleftrightarrow {}^2\Pi_{1/2}$, ${}^2\Pi_{1/2} \longleftrightarrow {}^2\Delta_{3/2}$ erlaubt, aber nicht ${}^2\Pi_{1/2} \longleftrightarrow {}^2\Pi_{3/2}$ oder ${}^2\Pi_{1/2} \longleftrightarrow {}^2\Delta_{5/2}$.

14.7 Gebunden-frei Übergänge und Photodissoziation

Gehen wir noch einmal zu der an Hand von Abb. 14.3 (b) diskutierten Situation zurück. Wenn wir uns jetzt vorstellen, dass die obere Potentialkurve noch weiter zu großen Abständen verschoben ist, dann enden wir bei einem senkrechten Übergang, so hoch auf dem repulsiven Ast des Potentials, dass dort keine gebundenen Zustände mehr liegen. Diese Situation ist in Abb. 14.8 noch einmal verdeutlicht.

Wir müssen uns daran erinnern, dass wir schon in Kap. 3.4 betont hatten, dass energetisch oberhalb der gebundenen Zustände ein Kontinuum ungebundener Zustände liegt. Auch in diese Zustände können Übergänge stattfinden. Solche Übergänge nennt man *gebunden-frei Übergänge*. Als Folge eines solchen Übergangs ist die Bindung gebrochen, d.h. das Molekül ist photodissoziiert.

Für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt die gleiche Logik wie für gebunden-gebunden Übergänge, die wir in 14.2 diskutiert haben. Wir müssen die entsprechenden Franck-Condon-Faktoren

$$\langle v_i | v_f \rangle = \int \psi_{vib}^{i*} \psi_{vib}^f dR \quad (14.22)$$

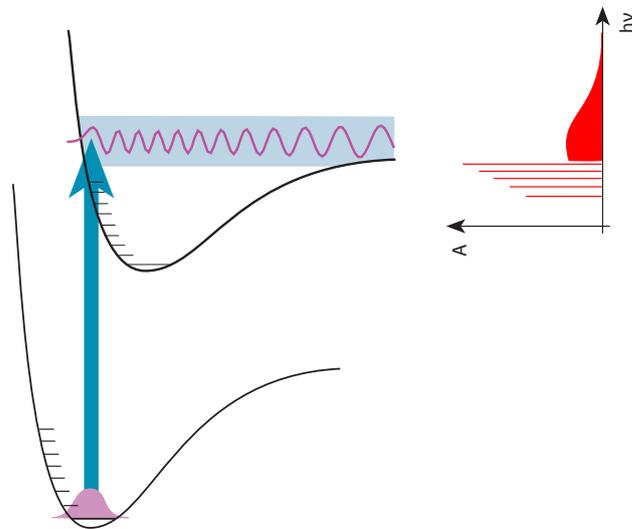


Abbildung 14.8: Schema einer Anregung, die zur Photodissoziation führt. Der rechte Einsatz zeigt das zugehörige Absorptionsspektrum. Es besteht aus einem diskreten und einem kontinuierlichen Spektrum. Im allgemeinen ist die Intensität des kontinuierlichen Spektrums im Vergleich zum diskreten deutlich kleiner als hier gezeigt.

berechnen. Die (scheinbare) Schwierigkeit ist, dass die Wellenfunktion des angeregten Zustandes sich zu großen Abständen hin über einen unendlich großen Bereich erstreckt. Da aber die Wellenfunktion des Ausgangszustandes lokalisiert ist, ist dies das Produkt auch, so dass wir das Integral ohne Schwierigkeiten berechnen können, wenn wir uns für den Augenblick an der fehlenden Normierung nicht stören.

In 2.2 hatten wir diskutiert, dass die Wellenfunktion eines freien Teilchens eine ebene Welle ist oder sich aus solchen zusammensetzt:

$$\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}, \quad (14.23)$$

wobei k der Wellenvektor ist. Für ihn gilt die de-Broglie-Beziehung

$$k = \hbar \sqrt{2m(E - V)}. \quad (14.24)$$

Für den Augenblick können wir die Zeitabhängigkeit in (14.23) ignorieren. Die Wellenfunktion ist eine räumlich oszillierende Funktion, deren Wellenlänge an jedem Ort umgekehrt proportional zur Wurzel des Energieabstands zum Potential ist. Damit bleibt nur noch das Problem der Anfangsphase, d.h. wir müssen den Wert für einen Ort wissen. Diese ergibt sich daraus, dass die Wellenfunktion am linken Ende, dort wo sie den repulsiven Ast des Potentials trifft, regulär verschwinden muss. Damit erhalten wir die Wellenfunktion wie beispielhaft in Abb. 14.8 gezeigt.

Damit können wir den Franck-Condon-Faktor für diese gebunden-frei Übergänge einfach berechnen. Aber auch anschaulich ist klar, was passieren wird. In dem Bereich nahe am repulsiven Ast des Potentials oszilliert die Wellenfunktion langsam, da die Energiedifferenz zum Potential klein ist. Fällt dieser Bereich mit der räumlichen Lage der Grundzustandswellenfunktion zusammen, so wird das Integral (14.22) groß, d.h. die Übergangswahrscheinlichkeit ist groß. Betrachten wir energetisch höherliegende freie Zustände, so oszilliert deren Wellenfunktion dort, wo der Grundzustand lokalisiert ist, schnell. Die Folge ist, dass der Franck-Condon-Faktor bzw. die Übergangswahrscheinlichkeit klein wird.

Damit haben wir den Photodissoziationsquerschnitt als Funktion der Photonenenergie diskutiert. In Abb. 14.8 ist der Fall gezeichnet, dass sowohl gebunden-gebunden als auch gebunden-frei Übergänge möglich sind. Das Absorptionsspektrum zeigt sowohl scharfe Linien als auch ein breites Kontinuum. Würden wir den oberen Zustand noch weiter zu großen Abständen verschieben, so wären nur noch gebunden-frei Übergänge möglich. Das Absorptionsspektrum würde dann nur ein breites Kontinuum aufweisen, dessen Form in etwa so aussieht, als hätten wir die Grundzustandswellenfunktion am Potential des angeregten Zustandes gespiegelt. Das gilt auch wenn der angeregte Zustand kein oder nur ein vernachlässigbar flaches Potentialminimum aufweist.

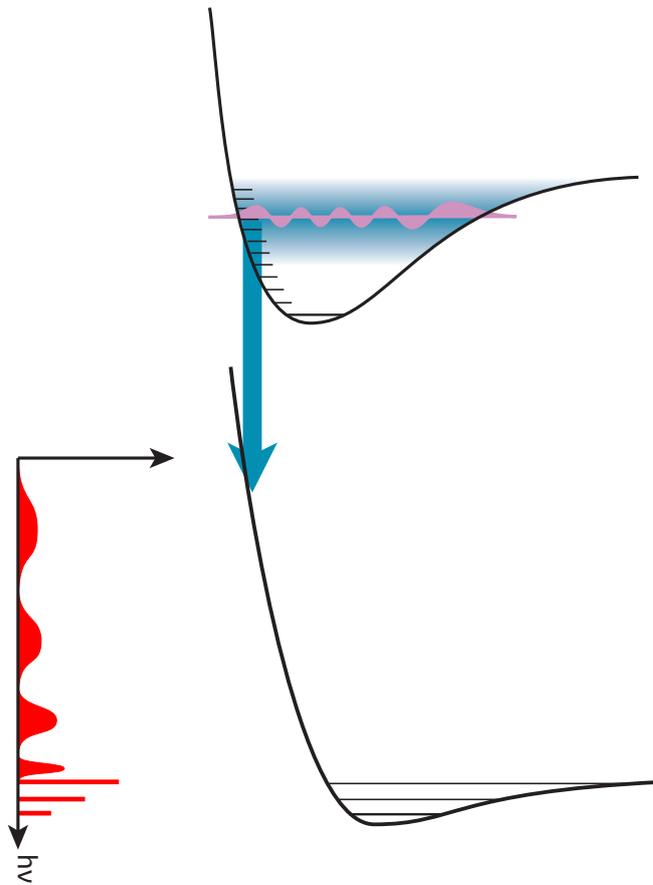


Abbildung 14.9: Termschema und Schwingungswellenfunktion für ein Emissionskontinuum. Das resultierende Spektrum selbst ist in dem Graphen links gezeigt.

14.7.1 Gebunden-frei Übergänge in der Emission

Auch Fluoreszenzspektren können einen kontinuierlichen Anteil erhalten, wenn der angeregte Zustand einen kleineren Gleichgewichtsabstand aufweist als der Zustand, in den das Molekül übergeht (Abb. 14.9). Er entsteht durch Übergänge aus einem diskreten Niveau (v', J') eines gebundenen, elektronisch angeregten Zustands in Kontinuumszustände oberhalb der Dissoziationsgrenze des Grundzustandes. Der kontinuierliche Teil des Spektrums ergibt sich formal, indem man die Wellenfunktion am repulsiven Ast des Grundzustandspotentials spiegelt. In solchen Spektren kann man die Zahl der Maxima abzählen und erhält daraus u.U. Rückschlüsse auf die Vibrationsquantenzahl des Ausgangszustandes.

Solche Spektren werden z.B. von Excimeren emittiert. Dies sind Moleküle, die nur im

elektronisch angeregten Zustand stabil sind, jedoch keinen (stabilen) gebunden elektronischen Grundzustand aufweisen, sondern höchstens ein sehr flaches Minimum in der Potentialkurve aufgrund der van-der Waals-Wechselwirkung. Beispiele für Excimere sind die Edelgasdimere oder die Edelgashalide. Letztere haben eine große Bedeutung als Lasermedien in den Excimer-Lasern, die hervorragende UV-Strahlungsquellen sind. Eine Besetzungsinversion ist hier einfach zu erreichen, da der Grundzustand nicht stabil ist.

15 Die nicht-Born-Oppenheimer-Welt

In Kap. 10.1.1 hatten wir die Born-Oppenheimer-Näherung diskutiert. In den folgenden Kapiteln haben wir von ihr weidlich Gebrauch gemacht. Ihr zur Folge bewegen sich die Atome auf Potential(hyper)flächen, die von den Energien der elektronischen Zuständen bei den jeweiligen Positionen der Atome in einem Molekül oder einem Reaktionskomplex bestimmt werden. Die Bewegung erfolgt demnach immer auf der Fläche eines Zustandes. Dies war solange gültig, wie die Nichtdiagonalterme c_{nm} in (10.15b) vernachlässigbar waren. Dies ist aber nicht immer der Fall. Eine solche Situation entsteht mitunter, wenn sich zwei elektronische Zustände bei einer bestimmten Geometrie in der Energie sehr nahe kommen (Abb. 15.1). Dies tritt häufig für angeregte Molekülzustände auf, seltener für Grundzustände. In solchen Fällen kann man die Kern- und Elektronenbewegung nicht mehr trennen. Dies bedeutet, dass verschiedene Born-Oppenheimer-Zustände gemischt werden, wenn sich die Atome durch diese Kopplungsgebiete bewegen. Dadurch kann ein Molekül von einem elektronischen Zuständen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in einen anderen übergehen. Oder anders gesagt, in einem Ensemble von Moleküle wird ein Teil diesen Übergang machen, der andere nicht. Man kann argumentieren, dass es ohne das gelegentliche Versagen der Born-Oppenheimer-Näherung keine chemischen Reaktionen gäbe.

Im Rahmen einer Störungsrechnung schreiben wir dazu den Hamilton-Operator des elektronischen Problems in der Form

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{T}_{nucl} = \mathcal{H}_0 + \lambda W, \quad (15.1)$$

wobei \mathcal{H}_0 der Operator des "ungestörten," (Born-Oppenheimer-) Moleküls ist und der Störoperator $\mathcal{T}_{nucl} = \lambda W$ die kinetische Energie der Kerne als Störung berücksichtigt. Der Parameter $\lambda \ll 1$ beschreibt die Größe der Störung. D.h. wir betrachten das Molekül in der Born-Oppenheimer-Näherung als Ausgangspunkt und den Effekt aufgrund der Bewegung der Atome als Störung.

Ein längliche Betrachtung führt dazu, dass sich für die Energien ergibt

$$E_n = E_n^{(0)} + c_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{c_{nk}c_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots, \quad (15.2)$$

wobei wir Terme höherer Ordnung in λ als 2 vernachlässigt haben.

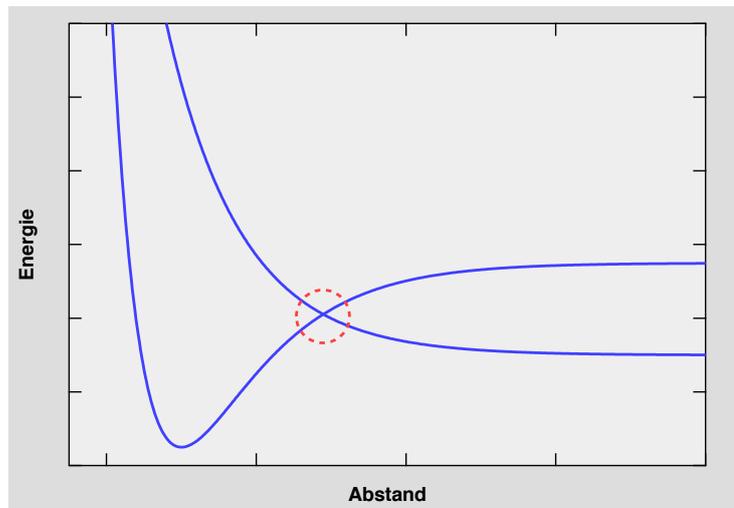


Abbildung 15.1: Beispiel für den Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung in der Nähe der Kreuzung zwischen den Potentialkurven zwei elektronischer Zustände.

Die ersten beiden Terme haben wir schon betrachtet. Der erste Term, $E_n^{(0)}$, ist die Energie innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung. Der zweite Term, c_{nn} , führt zur adiabatischen Näherung (Kap. 10.1.2). Der dritte Term berücksichtigt die Glieder der 2. Ordnung in der Störungsrechnung. Dies sind die Terme, die zu nicht-adiabatischem Verhalten führen. c_{nk} gibt an, wie stark die Kopplung zwischen den verschiedenen Elektronenzuständen n und k aufgrund der Kernbewegung ist. Des Weiteren kommt es auf den energetischen Abstand, der Zustände an. Solange $E_n^{(0)} - E_k^{(0)}$ groß ist, ist der Einfluss klein. Stimmt dies nicht mehr, bricht die adiabatische Näherung zusammen.

Im Allgemeinen wird das *Massey-Kriterium*

$$\dot{R} \frac{\hbar \mu c_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (15.3)$$

benutzt, um abzuschätzen, wie signifikant nicht-adiabatisches Verhalten sein wird. Dabei ist \dot{R} die Geschwindigkeit, mit der sich das System durch die Kopplungsregion bewegt. D.h. je schneller sich das System durch Gebiete bewegt, in denen sich Potentialkurven nahekomen, die zudem miteinander koppeln, desto ausgeprägter wird die Wahrscheinlichkeit, dass mehrere elektronische Zustände für die Beschreibung benötigt werden. Ist dieser Parameter $\ll 1$ ist die Born-Oppenheimer-Näherung unproblematisch.

Anhand eines Zweizustandssystems wollen wir diese Situation genauer diskutieren. Abb. 15.1 zeigt eine Situation wie sie entsteht, wenn z.B. ein Molekül, wie H_2 , in Wechselwirkung mit einer Metalloberfläche erst einen physisorbierten Zustand durchläuft.

Bei weiter Annäherung kreuzt dieser mit der Potentialkurve für das dissoziierte Molekül, also für einzelne H-Atome, diese chemisorbieren dann. Wir bezeichnen die beiden Potentialkurven mit v_1 bzw. v_2 . In der Nähe der Kreuzung koppeln diese. Wir setzen für die Kopplung $v_{12} = (|v_1 - v_2| + a)^{-1}$ an.

Wir können nun das Wechselwirkungspotential V in einer Matrix schreiben

$$\begin{pmatrix} v_1 & v_{12} \\ v_{12} & v_2 \end{pmatrix}. \quad (15.4)$$

In dieser Betrachtung entsprechen die Zeilen bzw. Spalten den asymptotischen Zuständen. Wir können nun eine Transformation vornehmen, indem wir diese Matrix diagonalisieren. Damit erhalten wir neue Potentialkurven V_1 und V_2 als Lösung der Säkulargleichung

$$(v_1 - V)(v_2 - V) - v_{12}^2 = 0. \quad (15.5)$$

Dies ergibt

$$V_{1,2} = \frac{v_1 + v_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(v_1 + v_2)^2}{4} - v_1 v_2 + v_{12}^2}. \quad (15.6)$$

Dieses Szenario ist in Abb. 15.2 noch einmal dargestellt. Wie man sieht, kreuzen sich die neuen Potentialkurven nicht mehr. Es entsteht eine *vermiedene Kreuzung*. V_1 und V_2 sind die Potentialkurven, denen das System folgen würde, wenn es sich langsam durch die Kopplungsregion bewegt. Daher nennt man diese Potentialkurven *adiabatisch*. Dies wären die elektronischen Energien zu den Born-Oppenheimer-Zuständen. Je schneller aber die Geschwindigkeit wird, um so mehr wird das System den ursprünglichen Potentialkurven folgen. Man nennt diese *diabatisch*.

Der Hintergrund ist, dass wir die gleiche Transformation, die wir für die Potentialmatrix vornehmen, auch auf den Operator der kinetischen Energie, \mathcal{T}_R , in der Schrödinger-Gleichung anwenden müssen. In der diabatischen Darstellung ist dieser diagonal. Durch die Transformation erhält er Nichtdiagonalterme in der adiabatischen Darstellung. Diese sind dann für die Kopplung verantwortlich. Also

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_R + V \quad (15.7)$$

lässt sich in diabatischen Darstellung schreiben als

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} T_1 & 0 \\ 0 & T_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} v_1 & v_{12} \\ v_{12} & v_2 \end{pmatrix} \quad (15.8)$$

und in der adiabatischen als

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} t_1 & t_{12} \\ t_{12} & t_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1 & 0 \\ 0 & V_2 \end{pmatrix}. \quad (15.9)$$

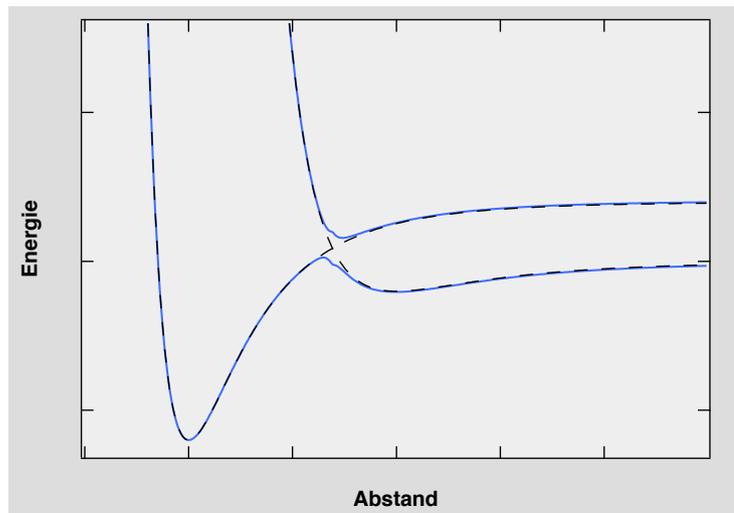


Abbildung 15.2: Kopplung zwischen einem nur schwach bindenden Zustand und einem stärker bindenden. Die gestrichelten Kurven zeigen die diabatischen Potentiale, wie man sie für die asymptotischen Zustände erhält. Die durchgezogene Kurven sind die adiabatischen Potentiale. Dies sind die Born-Oppenheimer-Zustände, denen das System vornehmlich folgt, wenn es sich langsam durch die Kopplungsregion bewegt.

15.1 Prädissoziation

Ein Beispiel für solche durch Kopplung zwischen elektronischen Zuständen erfolgende Prozesse ist die Prädissoziation eines Moleküls. Dabei koppelt ein gebundener, elektronisch angeregter Zustand an einen repulsiven. Abb. 15.3 zeigt eine solche Situation. Ein Molekül kann bei einer elektronischen Anregung in einem (höheren) Vibrationszustand landen. Dieser koppelt an die Kontinuumswellenfunktion zu einem kreuzenden repulsiven Zustand. Dadurch dissoziiert das Molekül anstatt seine Energie wieder durch Fluoreszenz abzugeben. Deswegen nennt man den angeregten Zustand *prädissoziiert*. Die Prädissoziationsrate hängt vom Überlapp der Wellenfunktion des Schwingungszustandes und des Kontinuumszustandes ab. Dieser Überlapp wird maximal für Vibrationszustände mit Energien nahe der Energie, die zum Kreuzungspunkt beider Potentialkurven gehört. Deshalb findet man zumeist in der Leiter der Vibrationszustände einen, für den die Prädissoziationsrate maximal wird. Der Überlapp kann auch im inneren Teil der Potentialkurven geschehen, wo beide Kurven repulsiv sind, sofern sie sich nahekommen und die gleiche Steigung aufweisen. In diesem Fall kommt es zu keinem so scharfen Maximum in der Rate.

Neben der experimentell nachweisbaren Dissoziation der Moleküle und der reduzierten Fluoreszenzausbeute, äußert sich die Prädissoziation in einer Verbreiterung der Li-

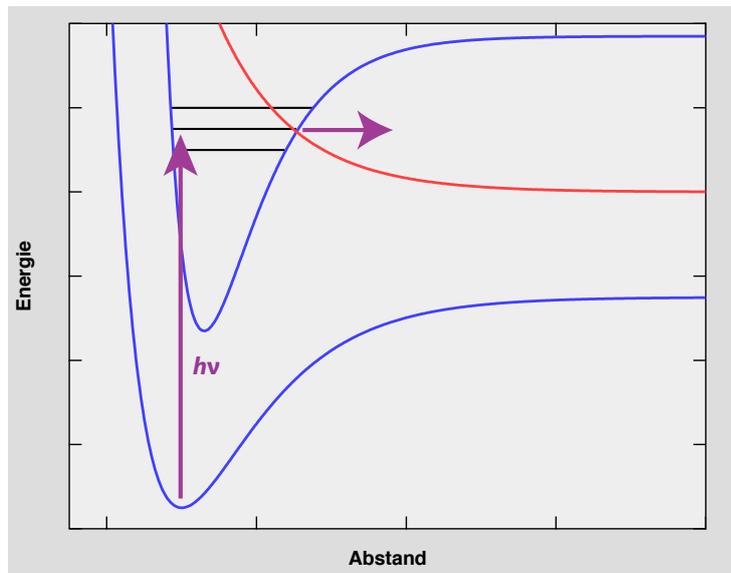


Abbildung 15.3: Prädissociation aus einem gebundenen, elektronisch angeregten Zustand heraus in einen dissoziativen.

nien der optischen Übergänge in die Vibrationszustände in diesem Energiebereich, was auf die verkürzte Lebensdauer zurückzuführen ist. Dieser dritte Effekt ist zumeist nachweisbar, sofern die Prädissociationsrate 10^9 s^{-1} oder größer beträgt. Will man wissen, in welche atomaren Zustände die Dissoziation erfolgt, so kann die atomare Fluoreszenz gemessen werden, wenn die Dissoziation in einen angeregten Atomzustand führt.

Die *Autoionisation* – der Übergang aus einem elektronisch angeregten Zustand des neutralen Moleküls in einen des ionisierten Moleküls unter Abgabe eines Elektrons – gehört ebenfalls zu dieser Klasse von Prozessen.

Bedeutende Beispiele für elektronische Anregungen, die aufgrund von Prädissociation strahlungslos zerfallen, sind das Schumann-Runge-Band des O_2 -Moleküls, eine Anregung in den $\text{B}^3\Sigma_u^-$ -Zustand zwischen 176 und 192.6 nm, welche für $v' \geq 4$ betroffen ist, aber auch die γ -Bande des NO -Moleküls ($\text{A}^2\Sigma \leftarrow \text{X}^2\Pi$), für welche Anregungen in Vibrationszustände beginnend von $v' = 3$ prädissoziiieren.

15.2 Quantum Beats

Instruktiv ist auch die Situation, in der zwei nahe beieinander liegende Zustände gleichzeitig kohärent angeregt werden (Abb. 15.4). Dabei wird dann ein Superpositionszustand erzeugt, der, wie folgt, als Überlagerung zweier stationärer Zustände ψ_1 und ψ_2

zu beschreiben wäre

$$\psi(t) = \sum_{k=1,2} c_k \psi_k e^{-i E_k / \hbar t}. \quad (15.10)$$

Die Koeffizienten $|c_k|^2$ geben die jeweilige Population der beiden Niveaus zur Zeit $t = 0$ an. Da die beiden Zustände unterschiedliche Energien E_k aufweisen, ist die Superposition nicht mehr zeitunabhängig. Die Population in den beiden Zuständen zerfällt durch Lichtemission mit einer jeweiligen Lebensdauer τ_k . Die zeitabhängige Wellenfunktion der kohärenten Superposition wird dann

$$\psi(t) = \sum_{k=1,2} c_k \psi_k \exp[-(i E_k / \hbar + 1/\tau_k) t]. \quad (15.11)$$

Wenn nun die Emission detektiert wird, ohne dass diese hinsichtlich der beiden Zustände in der Wellenlänge spektral aufgelöst werden, dann ergibt sich ein zeitabhängiges Signal der Form

$$I(t) \propto C |\langle \psi_0 | \boldsymbol{\mu} \mathbf{r} | \psi(t) \rangle|^2, \quad (15.12)$$

wobei ψ_0 die Wellenfunktion des Grundzustandes mit $E_0 = 0$ ist. Durch Einsetzen erhalten wir für den einfacheren Fall, dass $\tau_1 = \tau_2 = \tau$,

$$I(t) \propto C e^{-t/\tau} [A + B \cos((E_2 - E_1)/\hbar t)], \quad (15.13)$$

mit

$$\begin{aligned} A &= c_1^2 |\langle \psi_0 | \boldsymbol{\mu} \mathbf{r} | \psi_1 \rangle|^2 + c_2^2 |\langle \psi_0 | \boldsymbol{\mu} \mathbf{r} | \psi_2 \rangle|^2 \\ B &= 2c_1 c_2 |\langle \psi_0 | \boldsymbol{\mu} \mathbf{r} | \psi_1 \rangle| \cdot |\langle \psi_0 | \boldsymbol{\mu} \mathbf{r} | \psi_2 \rangle|. \end{aligned} \quad (15.14)$$

D.h. wir erhalten einen exponentiellen Zerfall, dem eine Modulation mit der Frequenz $\nu_{12} = (E_2 - E_1)/h$ überlagert ist. Diese Modulation wird *Quantum Beats* (dt. Schwebung) genannt. Die Frequenz hängt von der Energiedifferenz der beiden beteiligten Zustände ab. Eine Messung ersterer kann daher genutzt werden, um letztere zu bestimmen. Dazu berechnet man die Fouriertransformierte des Signals, was auch funktioniert, wenn mehr als zwei Niveaus beteiligt sind. Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, dass (i) die Energieauflösung in der Zeitdomäne erfolgt, was bei nahe liegenden Niveaus erspart eine hinreichende spektrale Auflösung bei der Anregung oder Detektion zu haben, und dass (ii) keine Verbreiterung auftritt, wenn sich die spektroskopierten Teilchen bewegen, da die Energiedifferenz davon unabhängig ist. Anwendung findet diese Methode z.B. bei der Bestimmung der Zeeman-Aufspaltung. Für die experimentelle Realisation ist es notwendig, einen gepulsten Laser zu verwenden, um die nötige Zeitauflösung zu haben.

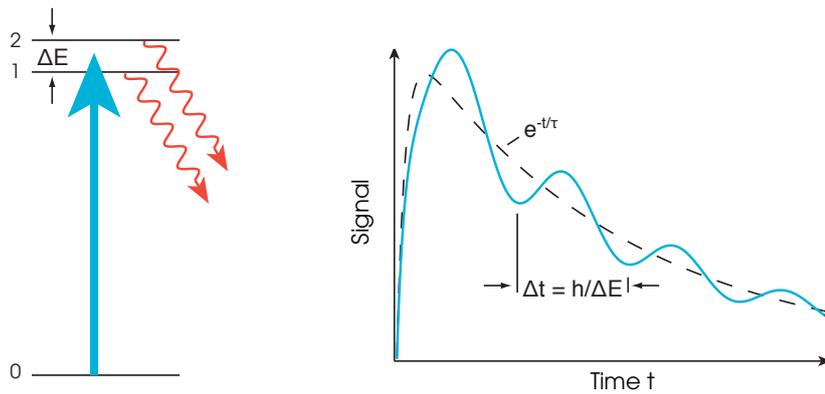


Abbildung 15.4: Niveauschema, das die Fluoreszenz aus zwei Niveaus, die gleichzeitig kohärent angeregt wurden, illustriert. Quantum Beats werden im Fluoreszenzsignal beobachtet, deren Periodizität sich aus dem Energieabstand der beiden Niveaus ergibt. Ohne dieses Phänomen würde man einen Verlauf entsprechend der gestrichelten Linie erwarten.

Dieses Phänomen ist ein direkter Ausfluss der generellen Regel, dass in Quantensystemen die Gesamtwahrscheinlichkeit von nicht unterscheidbaren Prozessen die quadrierte Summe der Einzelwahrscheinlichkeitsamplituden ist. Wenn in diesem Experiment ein Photon detektiert wird, dann besteht keine Möglichkeit zu sagen, ob dieses auf einen Übergang $1 \rightarrow 0$ oder $2 \rightarrow 0$ zurückgeht. Daher sind die Wege nicht unterscheidbar. In diesem Sinne ist es ein Analogon zum Young'schen Doppelspaltversuch. Die Quantum Beats verschwinden, wenn selektiv Fluoreszenz aus einem der Niveaus detektiert wird.

15.3 Stückelberg-Oszillationen

Solche Interferenz-Effekte treten auch auf, wenn in einem Streuprozess zwei Kanäle durchlaufen werden, die zu verschiedenen asymptotischen Zuständen führen. Z.B. weist das I-Atom zwei Feinstrukturzustände, den $^2P_{1/2}$ - und den $^2P_{3/2}$ -Zustand, auf, wobei letzterer um 0.94 eV niedriger in der Energie liegt. In Stößen von I-Atomen mit einem anderen Atom, z.B. einem Edelgasatom, kann es zu einem Übergang von einem Zustand in den anderen kommen. Dies liegt daran, dass bei einem gewissen Abstand die Kopplung zwischen Bahndrehimpuls und Spin durch die interatomare Wechselwirkung aufgebrochen wird. Also ein Übergang zwischen Hund'schen Kopplungsfällen erfolgt ($c \rightarrow a$). Für kleine Abstände gibt es dann einen molekularen Σ - und einen Π -Zustand. Auf dem Rückweg werden dann Bahndrehimpuls und Spin wieder zu einem Gesamtdrehimpuls gekoppelt. Aber auf dem Weg dazwischen haben die Anteile, die dem Potential für den

Σ -Zustand gefolgt sind, eine andere Phase aufgesammelt als die, die dem Π -Potential gefolgt sind. Diese Phasendifferenz entscheidet darüber, wie viele I-Atome im $^2P_{1/2}$ bzw. dem $^2P_{3/2}$ -Zustand gebildet werden.

Nun ändert sich diese Phasendifferenz mit der kinetischen Energie, mit der die I-Atome mit ihrem Stoßpartner zusammentreffen. Daher oszilliert die Bildungswahrscheinlichkeit der einzelnen Feinstrukturzustände, wenn die Energie variiert wird. Solche Art von Oszillationen nennt man *Stückelberg-Oszillationen*.

Stückelberg-Oszillationen werden auch in der Photodissoziation beobachtet. In dem hier ausgewählten Experiment, der Photodissoziation von ICl, wird nicht die Bildung des Fragmentes selbst, sondern ein besonderer Zustand des Drehimpulses betrachtet. Es wird detektiert, in welchen relativen Phasen die m -Zustände gebildet werden. Dies ist die *Helizität*. Dieses erweist sich als noch einmal sensitiver und kann mit Lasertechniken nachgewiesen werden. Diese Ausrichtung des Drehimpulses ändert sich oszillierend, wenn die zur Photodissoziation verwendete Laserwellenlänge variiert wird (Abb. 15.5).

Drei elektronisch angeregte Zustände (A , B und C) tragen zur Photodissoziation bei. Zwischen den Pfaden auf den zugehörigen Potentialflächen kommt es zur Interferenz. Die relative Phase mit der die verschiedenen Pfade zusammenkommen, ändert sich, wenn die Anregungsenergie verändert wird. Daher ändert sich die Helizität mit der Anregungsenergie. Wie man Abb. 15.5 entnehmen kann, überlagern sich die Interferenzen zwischen verschiedenen Paaren der Potentialkurven.

Jede einzelne Phase – und damit auch die Phasendifferenz – hängt vom Wellenvektor ab. Dort gehen Energie und Masse ein. Daher ist die Phasendifferenz für verschiedene Isotopologe nicht gleich. Daher werden im Experiment leicht verschobene Kurven beobachtet, je nach dem, ob ^{37}Cl oder ^{35}Cl betrachtet wird.

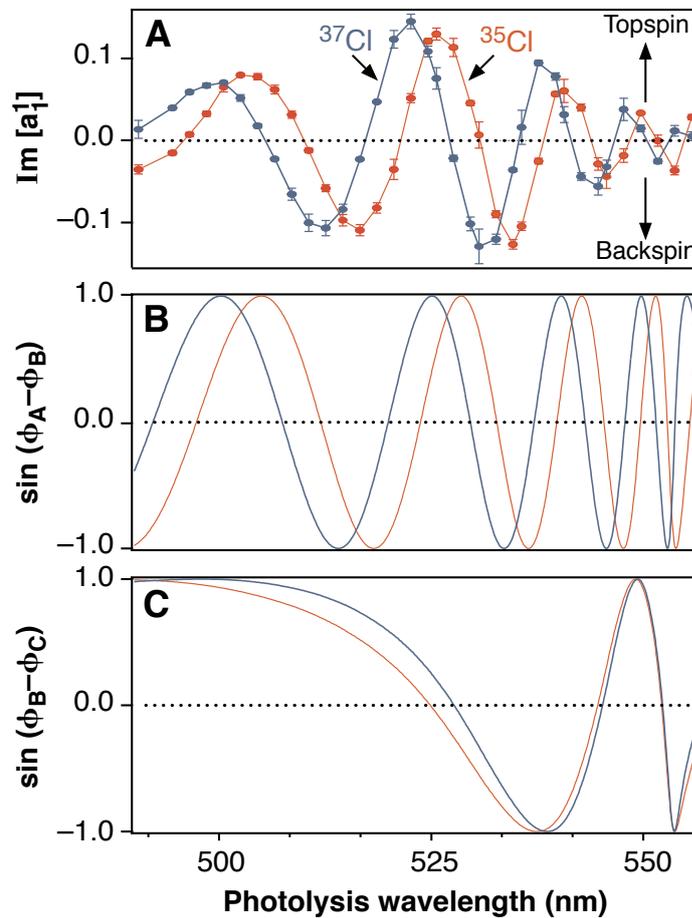


Abbildung 15.5: Helizität des Cl-Fragments als Funktion der zur Photodissoziation von ICl verwandten Wellenlänge für ^{37}Cl und ^{35}Cl . Die unteren beiden Panels zeigen die Phasendifferenz für die Bewegung entlang des A - und B -Potentials bzw. des B - und C -Potentials. (Zare *et al.*, Science 281, 1346 (1998))

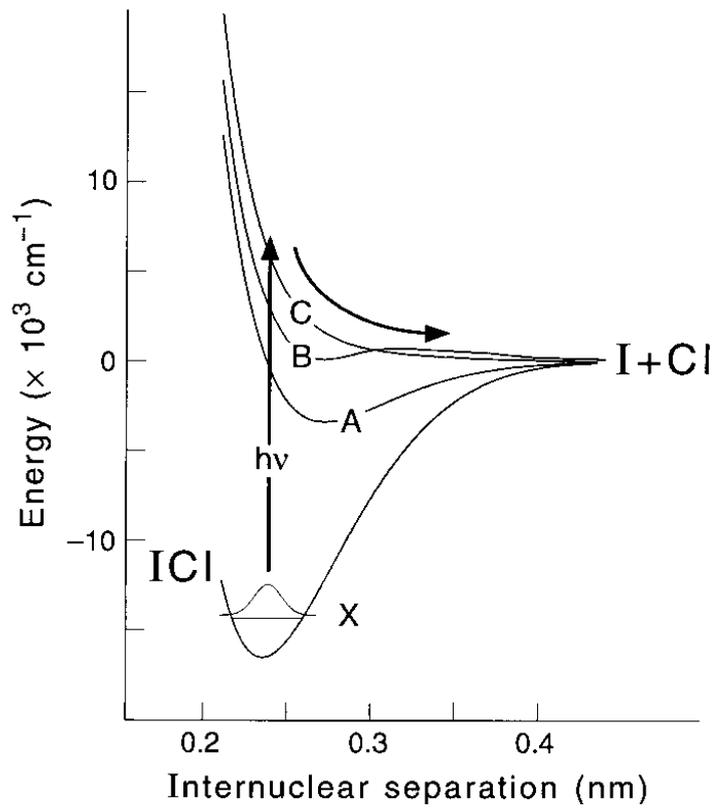


Abbildung 15.6: Potentialenergiekurven für ICl. Drei elektronisch angeregte Zustände (*A*, *B* und *C*) tragen zur Photodissoziation bei. (Zare and Coworker, Science 281, 1346 (1998))

16 Dynamik in der Zeitdomäne

Fortschritte in der Lasertechnologie haben es möglich gemacht, chemische Prozesse mit einer Zeitauflösung zu spektroskopieren, die Einblicke in die zeitlichen Abläufe auf molekularer Ebene erlaubt. Aus dem bislang behandelten sollte ersichtlich sein, dass dafür eine Zeitauflösung besser als die Dauer einer typischen Vibrationsperiode notwendig ist. Dies sollte von der Größenordnung her der Zeit entsprechen, die zwei Reaktanden brauchen, um zusammenzustoßen und in die Reaktionsprodukte zu zerfallen, sofern nicht ein langlebiger Reaktionskomplex gebildet wird. In Kap. 5.4 hatten wir 10^{-14} bis 10^{-13} s als typische Vibrationsperiodendauern für Valenzschwingungen gefunden.

Experimentell ist es notwendig, die Reaktionen mit einem Laserpuls zu starten, weil damit der Nullpunkt in der Zeit gesetzt wird, und dann mit einem zweiten Laserpuls, den Reaktionsverlauf zu detektieren (Abb. 16.1). Durch Variation des zeitlichen Abstandes der Laserpulse, kann der zeitliche Verlauf sichtbar gemacht werden. Man spricht daher von *Pump-Probe-Spektroskopie*. Dies entspricht der Hochgeschwindigkeitsphotographie mit Hilfe eines Stroboskops. Daher bieten sich als erstes prinzipiell Photodissoziationsreaktionen zur Untersuchung an.

Ein Beispiel ist die Photodissoziation des linearen ICN Moleküls, wobei CN im Grundzustand ($X^2\Sigma^+$) gebildet wird. Dafür wird Laserlicht bei der Wellenlänge von 306 nm benutzt. Diese CN-Moleküle können mit einem zweiten Laserstrahl bei einer Wellenlänge von 389.7 nm in den *B*-Zustand angeregt und danach aufgrund ihrer Fluoreszenz nachgewiesen werden. Man findet, dass nach einer Verzögerungszeit von etwa 200 fs das Signal einen konstanten Wert erreicht (Abb. 16.2). D.h. zu diesem Zeitpunkt ist die Bildung der CN Moleküle abgeschlossen, oder anders ausgedrückt, der Photodissoziationsprozess dauert 200 fs. Das entspricht der Erwartung für einen direkten Vorgang, bei dem das Molekül in einen anti-bindenden Zustand angeregt wird und dann aufgrund der repulsiven Wechselwirkung in zwei Fragmente "zerplatzt." Die Zeit sollte von der Größenordnung einer Vibrationsperiode sein. Diejenige Schwingungsmode des ICN, die vornehmlich einer Streckung der Bindung zwischen dem I- und C-Atom entspricht, hat eine Wellenzahl von 470 cm^{-1} . Das entspricht einer Periodendauer von 71 fs. Würde der angeregte Zustand meta-stabil sein, so würde sich dem gegenüber eine deutliche zeitliche Verbreiterung ergeben.

Verstimmt man nun aber den für den Nachweis benutzten Laser zu größeren Wellenlängen ($\lambda = 391.4 - 389.7\text{ nm}$), so beobachtet man ein Signal, das bei kürzeren Ver-

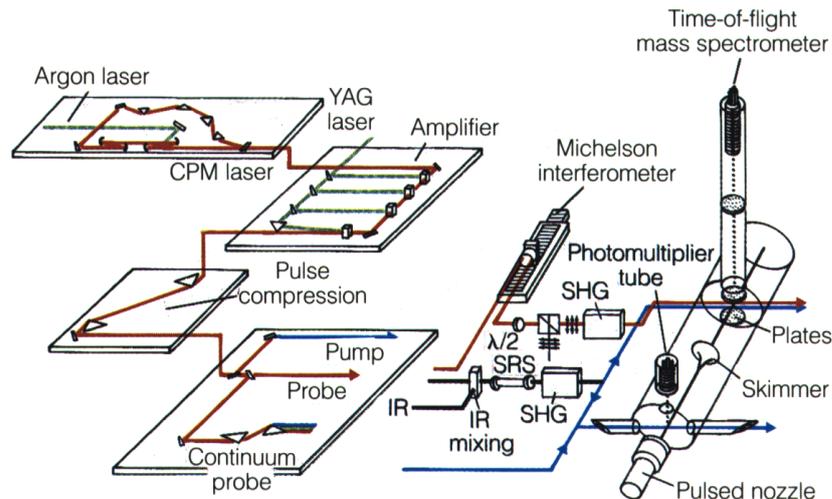


Abbildung 16.1: Experimentelle Aufbau eines Laser-Spektrometers mit einer Zeitauflösung von 10^{-13} s (Zewail und Mitarbeiter).

zögerungszeiten ansteigt, um dann wieder abzufallen. Dieses Signal kommt dadurch zustande, dass der X - und der B -Zustand enger zusammenliegen, wenn sich I und CN noch nicht vollständig getrennt haben. Also immer dann, wenn sich ein Molekül gerade bei einem solchen intermediären Abstand befindet, dann kann es auch mit dem längerwelligen Licht angeregt werden. Daher kann man zeitlich verfolgen, wie sich die auseinanderfallenden Moleküle durch dieses Übergangsgebiet bewegt, wenn man verschiedene Wellenlängen verwendet.

Durch die Anregung mit dem ersten Laserpuls wird das Molekül aus dem gebundenen Zustand, in dem seine Wellenfunktion am besten durch eine Gaußkurve beschrieben wird, in den repulsiven Zustand angehoben. Dort verhält es sich dann wie ein Wellenpaket, das die repulsive Potentialkurve hinunter läuft. Der zweite Laserpuls bildet dann dieses Wellenpaket ab, so als würde man durch einen Schlitz beobachten, wie es dahinter vorbei läuft.

16.1 Recurrences

In Kap. 2.7 hatten wir bemerkt, dass ein sich bewegendes Wellenpaket seine Gauß-Form behält, wenn es sich in einem harmonischen Potential bewegt. Dagegen wird es in realen Systemen, die anharmonische Potentialverläufe haben, mit der Zeit auseinander laufen. In einem Experiment mit guter Zeitauflösung kann man diese Idee direkt verfolgen.

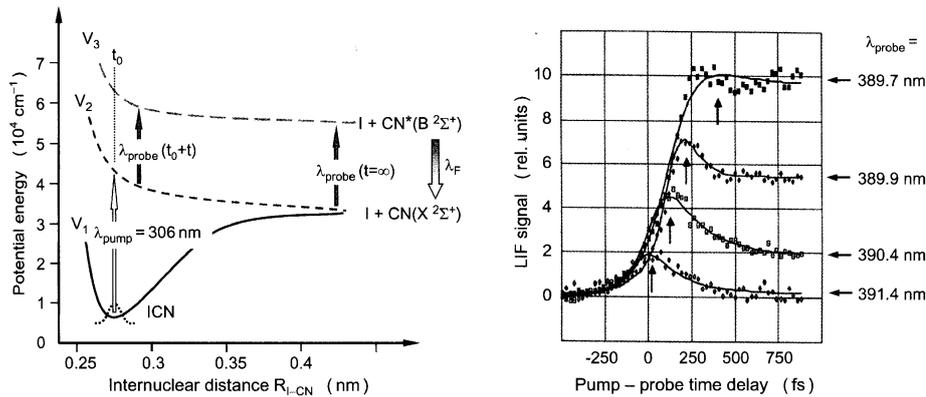


Abbildung 16.2: Potentialkurven (links) mit den verwendeten Laseranregungen und Spektren (rechts) aus einem Experiment zur Photodissoziation von ICN mit 100 fs Zeitauflösung. (Zewail aus [9].)

Aufgrund der kurzen Pulsdauer eines fs-Lasers ist die spektrale Breite recht groß. Man kann dies direkt auf die Unschärferelation hinsichtlich der Energie zurückführen

$$\Delta E \Delta t = \Delta \tilde{\nu} \Delta t \geq \hbar. \quad (16.1)$$

Z. B. für $\Delta t = 85$ fs findet man $\Delta \tilde{\nu} = 125$ cm^{-1} . D.h. ein solcher Laser wird ein Molekül nicht in einen einzelnen Vibrationszustand anregen, sondern in mehrere Zustände zugleich. Dies geschieht allerdings kohärent, so dass eine Superposition von Zustände mit anfänglich fixierter Phasenbeziehung entsteht. Dies ist nun – wie bei den Quantum Beats diskutiert – kein stationärer Zustand im Sinne der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung.

Wir müssen daher eigentlich die Schrödinger-Gleichung in ihrer zeitabhängigen Form bemühen. Wir können das zu erwartende Ergebnis aber auch mit einfacheren Argumenten diskutieren. Die Serie der Vibrationszustände ist ja vollständig, d.h. wir können jeden beliebigen Zustand als eine Superposition der Vibrationszustände darstellen. Als nächstes müssen wir uns fragen, wie sich die einzelnen Zustände mit der Zeit entwickeln. Um dann den Superpositionszustand für eine bestimmte Zeit zu finden, müssen wir ihn aus den einzelnen Vibrationszuständen, die sich diese Zeit lang entwickelt haben, wieder zusammensetzen.

Daher wird die anfängliche Wellenfunktion zerlaufen, da sich die einzelnen Funktionen nicht mehr konstruktiv überlagern. Aber, nach einer gewissen, charakteristischen Zeit, die von den Eigenschaften des Systems abhängt, werden die einzelne Beiträge wieder in Phase kommen. Diese Ereignisse nennt man *Recurrences*. Sie treten periodisch auf. Die Periodizität wird von der Zeitskala der zugrunde liegende molekulare Bewegung abhängen. Es gerade die Zeit, die in einem zeitabhängigen Bild das Wellenpaket für

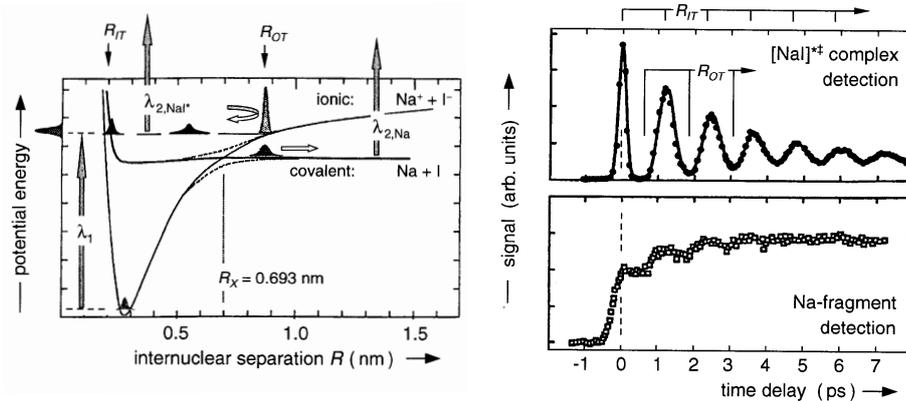


Abbildung 16.3: Potentialkurven für NaI, wobei der kovalent gebundene Zustand und der mit Na^+ und I^- korrelierende gezeigt sind (links). Die vertikalen Pfeile deuten die verschiedenen optischen Anregungen an. Zeit aufgelöstes Signal für die erneute Anregung des NaI^* -Komplexes und die nachgewiesenen Na-Fragmente (rechts). (Nach Rose *et al.*, J. Chem. Phys. 88, 6672 (1988) aus [9]).

einen Umlauf brauchen würde.

In dem Experiment, das zur Abb. 16.3 gehört, wird NaI mit einem kurzen Laserpuls zu Energien angeregt, die sehr hohen Vibrationszuständen entsprechen. Mit einem zweiten, zeitlich verzögerten Puls wird das Molekül aus diesem Zustand in einen noch höheren angehoben. Aus diesem kann Fluoreszenz beobachtet werden, da er asymptotisch $\text{Na}(3p) + \text{I}$ entspricht. Man beobachtet, dass diese Fluoreszenz in der Intensität zeitlich moduliert auftritt. Die Intensität ist immer dann maximal, wenn die Zeitverzögerung zwischen den beiden Lasern so groß ist, dass das Wellenpaket, das das Molekül repräsentiert, gerade wieder am inneren Umkehrpunkt zusammen kommt.

Noch einen zweiten Aspekt kann man anhand dieses Experiments gut studieren. Die Zustände, in die der Laser das Molekül anregt, liegen in der Energie oberhalb des Kreuzungsbereich zwischen der Potentialkurve, die asymptotisch zu $\text{Na} + \text{I}$ gehört, und der zu $\text{Na}^+ + \text{I}^-$. Asymptotisch liegen $\text{Na}^+ + \text{I}^-$ in der Energie höher als $\text{Na} + \text{I}$, da die Ionisierungsenergie von Na größer ist als die Elektronenaffinität von I. Aber wenn Na und I zusammenkommen, dann liegt der $\text{Na}^+ + \text{I}^-$ -Zustand niedriger, da sich eine Bindung mit ionischen Charakter bildet. Also müssen sich die beiden Potentialkurven schneiden. Quantenmechanisch ist das nicht erlaubt, sondern es bildet sich eine *vermiedene Kreuzung*. Im Born-Oppenheimer-Bild kreuzen sich die Kurven nicht, sondern wechseln an diesem Ort ihren Charakter. Bewegen sich aber die Teilchen durch diese Region, dann bleiben sie nicht unbedingt auf einer der Potentialkurven, sondern können mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ihre Bewegung auf der anderen fortsetzen. Das entspricht

der Situation, die wir in Zusammenhang mit Abb. 15.2 diskutiert haben.

Diejenigen NaI-Moleküle, die mit dem Laser angeregt wurden, werden bei jedem Umlauf in der Vibrationsbewegung nahe des äußeren Umkehrpunkt dieses Gebiet durchlaufen. Dabei wird immer ein Teil auf die andere Potentialkurve wechseln, und dann dissoziieren. Dies wird als Verlust in der Intensität des Signals, das mit dem zweiten Laser beobachtet werden kann, registriert. Wird der zweite Laser dagegen auf die Anregungsfrequenz für atomares Na abgestimmt, dann sieht man, dass periodisch die Dichte an Na-Atomen zunimmt, was daran liegt, dass mit jedem Umlauf des Wellenpakets mehr atomares Na frei wird.

Zusammenfassen kann man also, dass in diesen Experimenten die Vibrationsbewegung der angeregten Moleküle direkt sichtbar wird. In Kap. 3.2 hatten wir stationäre Zustände betrachtet, diese werden durch die Vibrationswellenfunktion beschrieben. Dem zur Folge ist das Teilchen mit gewissen Wahrscheinlichkeiten bei (fast) allen klassisch erlaubten Abständen (und ein wenig darüber hinaus) zu finden. Hätten wir einen solchen Zustand mit einem schmalbandigen Dauerstrichlaser präpariert, könnten wir keine umlaufende Bewegung nachweisen. Dadurch dass wir mit einem Kurzpuls laser eine Superposition von Zuständen präpariert haben, die durch ein Wellenpaket beschrieben werden muss, wird dessen quasi umlaufende Bewegung sichtbar.

16.2 Zurück zur Zeitabhängigkeit

In Kap. 3.1 hatten wir ad hoc eingeführt, dass sich zeitunabhängige Lösungen der Schrödingergleichung ergeben, wenn diese die Form

$$e^{-iE/\hbar t} \psi(x) \quad (16.2)$$

haben. Mit unseren inzwischen gewonnen Kenntnissen können wir dies auch so formulieren, dass wir einen Produktansatz machen der Form

$$\chi(t) \psi(x). \quad (16.3)$$

Setzt man diesen Ansatz in die Schrödingergleichung ein und dividiert beide Seiten durch $\psi(x)\chi(t)$, so erhält man

$$i\hbar \frac{\dot{\chi}(t)}{\chi(t)} = \frac{\mathcal{H}\psi(x)}{\psi(x)}. \quad (16.4)$$

Die linke Seite dieser Glg. ist eine Funktion der Zeit, die rechte eine des Ortes. Das kann nur funktionieren, wenn beide Seiten einer Konstanten gleich sind, E ; da diese die Einheit Energie hat. Wir haben dann zwei Gleichungen

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\chi}(t) &= E\chi(t) \\ \mathcal{H}\psi(x) &= E\psi(x). \end{aligned} \quad (16.5)$$

Die erste Gleichung hat offensichtlich die Lösung

$$\chi(t) = e^{-iE/\hbar t} \chi_0. \quad (16.6)$$

Die zweite Gleichung ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung. Es ist eine Eigenwert-Gleichung mit E und $\psi_E(x)$ als Lösungen. Wir können somit schreiben

$$\psi(x, t) = \psi_E(x) e^{-iE/\hbar t} \quad (16.7)$$

Wir können χ_0 beliebig setzen, also auch weglassen. Wir hatten oben diskutiert, dass dies zu zeitunabhängigen Erwartungswerten führt. Das ist alles nichts neues, sondern nur eine elegantere Herleitung.

Wir sollten aber nicht vergessen, dass (16.7) nur eine partikuläre Lösung der Schrödinger-Gleichung ist. Jede Linearkombination ist ebenfalls eine Lösung. Das einfachste Beispiel wäre:

$$\psi(x, t) = a \psi_E(x) e^{-iE/\hbar t} + b \psi_{E'}(x) e^{-iE'/\hbar t}. \quad (16.8)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte wäre dann gegeben durch

$$|\psi(x, t)|^2 = |a|^2 |\psi_E(x)|^2 + |b|^2 |\psi_{E'}(x)|^2 + 2 \operatorname{Re} \left[a^* b \psi_E^*(x) \psi_{E'}(x) e^{-i(E-E')/\hbar t} \right]. \quad (16.9)$$

Interessanterweise erhalten wir drei Terme, wobei der letzte aufgrund der Interferenz zwischen ψ_E und $\psi_{E'}$ zustande kommt. Noch interessanter aber ist, im Zusammenhang mit diesem Kapitel, dass die ersten beiden Summanden von der Zeit unabhängig sind, und alle Zeitabhängigkeit im Interferenzterm steckt. In Kap. 2.3 hatten wir gesehen, dass ein Wellenpaket eine Überlagerung von Eigenzuständen ist. Somit sind Wellenpakete erforderlich, um eine Zeitabhängigkeit in der Wahrscheinlichkeitsdichte zu bekommen.

Mit einem freien Wellenpaket hatten wir uns schon in Kap. 2.2 beschäftigt.

Was passiert mit einem Gauß'schen Wellenpaket in Gegenwart eines Potentials. Setzen wir den Ansatz

$$\psi(x, t) = c \exp \left[-a(t)(x - x(t))^2 + i/\hbar p(t)(x - x(t)) + i/\hbar \gamma(t) \right] \quad (16.10)$$

in die Schrödinger-Gleichung für ein harmonisches Potential

$$V(x) = 1/2 m \omega^2 x^2 \quad (16.11)$$

ein und vergleichen gleiche Potenzen von $(x - x(t))$, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \dot{a}(t) &= -\frac{2i\hbar}{m} a(t)^2 + \frac{i}{2\hbar} m \omega^2 \\ \dot{x}(t) &= \frac{p(t)}{m} \\ \dot{p}(t) &= -m \omega^2 x(t) \\ \dot{\gamma}(t) &= \frac{p(t)^2}{2m} - \frac{1}{2} m \omega^2 x(t)^2 - \frac{\hbar^2}{m} a(t). \end{aligned} \quad (16.12)$$

Die beiden mittleren sind einfache Differentialgleichungen, wie man sie auch in der klassischen (Hamilton'schen) Mechanik findet, mit den Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} x(t) &= x_0 \cos(\omega t) + p_0/m\omega \sin(\omega t) \\ p(t) &= p_0 \cos(\omega t) - m\omega x_0 \sin(\omega t). \end{aligned} \quad (16.13)$$

als Lösungen. Die Gleichung für a , die Breite der Gauß-Funktion, ergibt

$$a(t) = c \frac{a_0 \cos(\omega t) + i c \sin(\omega t)}{i a_0 \sin(\omega t) + c \cos(\omega t)} \quad (16.14)$$

mit $c = m\omega/2\hbar$. Für $t = 0$, findet man $a(t) = a_0$. Aber für den speziellen Fall, dass $a_0 = c$, findet man dass $a(t) = a_0$ für alle Zeiten. D.h. die Breite des Wellenpakets ändert sich nicht mit der Zeit. Dies wird eine *kohärenter* Zustand genannt. Er verhält sich weitgehend, wie ein klassisches Teilchen, da die Erwartungswerte für Position und Impuls den klassischen Gleichungen folgen.

Wenn $a_0 \neq c$, dann hat man es mit einem *squeezed state* zu tun. Die Breite vergrößert sich und kontrahiert wieder periodisch mit der Zeit. Dies ist ein anderer Weg auf das NaI-Experiment zu gucken.

16.3 Der Zeitentwicklungsoperator

Der Zeitentwicklungsoperator $e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}$ heißt so, da er aus der Wellenfunktion $\psi(x, 0)$ diejenige zur Zeit t $\psi(x, t)$ generiert. Um dies zu beweisen, betrachten wir die Schrödinger-Gleichung, separieren die Variablen und integrieren auf beiden Seiten

$$\int_{\psi(0)}^{\psi(t)} \frac{1}{\psi} d\psi = \int_0^t \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H} dt'. \quad (16.15)$$

Wenn wir die Integration ausführen, erhalten wir

$$\ln \frac{\psi(t)}{\psi(0)} = \frac{-i}{\hbar} \mathcal{H} t. \quad (16.16)$$

Damit ergibt sich

$$\psi(x, t) = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \psi(x, 0). \quad (16.17)$$

Diese Gleichung ist vollständig äquivalent der Formulierung der Schrödinger-Gleichung, die wir zuvor benutzt haben.

Was irritieren mag, ist, dass der Hamilton-Operator im Exponenten auftritt. Wir machen uns daher mit Operatoren, die in Exponenten von e -Funktionen auftreten, an zwei

Beispielen vertraut. Der Translationsoperator $\mathcal{A} = e^{a\frac{d}{dx}}$ verschiebt eine Wellenfunktion um die Strecke $-a$, ohne deren Form zu verändern:

$$e^{a\frac{d}{dx}}\psi(x) = \psi(x + a). \quad (16.18)$$

Der Beweis dieser Beziehung illustriert den Gebrauch einer Taylor Reihenentwicklung für einen Operator

$$\mathcal{A}\psi(x) = e^{a\frac{d}{dx}}\psi(x) = \left(1 + a\frac{d}{dx} + \frac{1}{2!}a^2\frac{d^2}{dx^2} + \dots\right)\psi(x) \quad (16.19)$$

Die rechte Seite der Gleichung ist aber gerade die Taylor-Entwicklung von $\psi(x + a)$ um $x = 0$, womit der Zusammenhang bewiesen ist.

Der Operator $\mathcal{A} = e^{ax\frac{d}{dx}}$ komprimiert die Wellenfunktion. Wir betrachten dafür die Funktion

$$f(a, x) = e^{ax\frac{d}{dx}}\psi(x). \quad (16.20)$$

Wenn wir nun beide Seiten nach a differenzieren, erhalten wir eine partielle Differentialgleichung für f

$$\frac{\partial f}{\partial a} = x\frac{\partial f}{\partial x}. \quad (16.21)$$

mit $f(0, x) = \psi(x)$. Die Lösung dafür ist

$$f = \psi(e^a x). \quad (16.22)$$

Diese Operator hat den Nachteil, dass er so nicht die Norm erhält. Aber der folgende, nur wenig kompliziertere, erfüllt auch diese Eigenschaft

$$\mathcal{A}\psi(x) = e^{a\left(x\frac{d}{dx} + \frac{d}{dx}x\right)}\psi(x) = e^a\psi(e^{2a}x). \quad (16.23)$$

16.4 Eigenzustände als Fouriertransformierte eines Wellenpakets

Nach diesen Beobachtungen ist es instruktiv noch einmal zum dem, was wir über Wellenpakete in Kap. 2.2 gesagt hatten, und dem harmonischen Oszillator zurückzukehren. Wir hatten uns im Verlauf der Vorlesung dem harmonischen Oszillator unter Verwendung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung genähert. Nun sind wir in der Position die Eigenzustände und -funktionen aus der Zeitentwicklung eines Wellenpakets zu gewinnen.

Bislang haben wir Wellenpakete als kohärente Superposition von Eigenzuständen konstruiert. Es gibt aber eine faszinierende umgekehrte Betrachtung – dass die Eigenzustände als Superposition von Wellenpaket erscheinen. Um dies zu sehen, betrachten wir

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{iE_n/\hbar t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\mathcal{H}/\hbar t} \psi(x, 0) e^{iE_n/\hbar t} dt, \quad (16.24)$$

wobei wir auf der rechten Seite lediglich $\psi(x, t)$ durch das Produkt aus Zeitentwicklungsoperator, $e^{-i\mathcal{H}/\hbar t}$, und ψ zum Zeitpunkt $t = 0$ ersetzt haben.

Wir sind es gewohnt, die beliebige Wellenfunktion $\psi(x, 0)$ als Superposition von Eigenfunktionen ϕ von \mathcal{H} , $\psi(x, 0) = \sum_m a_m \phi_m(x)$, darzustellen. Setzen wir dies in (16.24) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{iE_n/\hbar t} dt &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\mathcal{H}/\hbar t} \left(\sum_m a_m \phi_m(x) \right) e^{iE_n/\hbar t} dt \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\sum_m a_m e^{-iE_m/\hbar t} \phi_m(x) \right) e^{iE_n/\hbar t} dt \\ &= \sum_m a_m \phi_m(x) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iE_m/\hbar t} e^{iE_n/\hbar t} dt \\ &= 2\pi\hbar \sum_m a_m \phi_m(x) \delta(E_m - E_n) \\ &\propto \phi_n(x) \end{aligned} \quad (16.25)$$

Bei ersten Schritt haben wir den Zeitentwicklungsoperator in die Summe hineingezogen und die Beziehung

$$e^{-i\mathcal{H}/\hbar t} \phi_m(x) = e^{-iE_m/\hbar t} \phi_m(x) \quad (16.26)$$

genutzt. Wir haben damit eine bemerkenswerte Gleichung erhalten

$$\phi_n(x) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{iE_n/\hbar t} dt, \quad (16.27)$$

wobei der erste Faktor im Integral ein sich mit der Zeit bewegendes Wellenpaket ist und der zweite ein Phasenfaktor zur Energie E_n . Das ganze ist dann eine Fouriertransformation von der Zeitdomäne in der Energiedomäne. Das ist eine andere Fouriertransformation als die, die wir in Kap. 2.2 diskutiert haben. Dort haben wir von der Orts- in die Impulsdomäne transformiert und dabei das Wellenpaket im Ortsraum bzw. Impulsraum erhalten. In (16.27) ist x ein Parameter und keine Variable.

Dieses Prinzip ist in Abb. 16.4 illustriert. In diesem Fall hat das Wellenpaket in etwa die mittlere Energie, die der des Eigenzustands $v = 40$ entspricht. Das ist aber keine

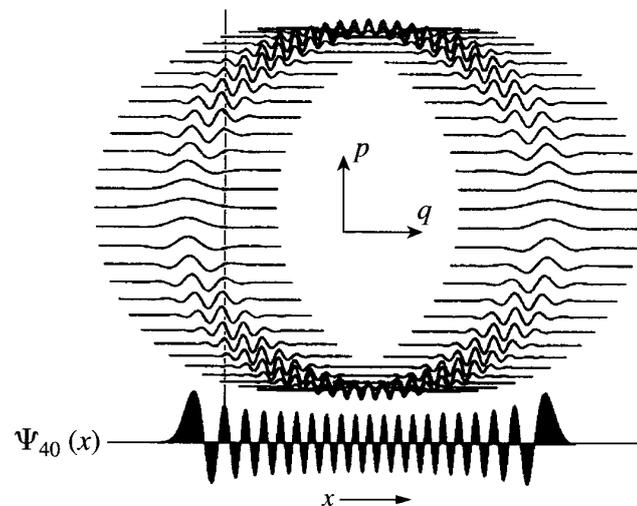


Abbildung 16.4: Der $v = 40$ Eigenzustand eines harmonischen Oszillators als Superposition der Wellenpakete zu verschiedenen Zeiten. Der obere Teil zeigt eine Folge von Momentaufnahmen des Realteils eines Wellenpakets. Die Bilder sind so angeordnet, wie es der klassischen Bewegung entspricht. Man sollte bemerken, dass der Wellenvektor dort am größten ist, wo der klassische Impuls groß ist, und klein an den klassischen Umkehrpunkten. Der untere Teil der Abbildung zeigt die Summe ($\hat{=}$ Integral über die Zeit) der Beiträge von allen Wellenpaketen an jedem Ort x . Es ergibt sich die Wellenfunktion des $v = 40$ Zustandes. (Heller nach [8])

Notwendigkeit. Solange das Wellenpaket einen endlichen Beitrag eines speziellen Eigenzustandes enthält, kann er durch die Fouriertransformation gewonnen werden.

Wenn E_n kein Eigenwert von \mathcal{H} ist, wird das Integral in Glg. 16.27 Null ergeben. Die Generierung der Eigenfunktion durch die Superposition der Zeitentwicklung eines Wellenpakets mit einer zusätzlichen Phase, $e^{i/\hbar E_n t}$, kann als konstruktive Interferenz der Komponenten zur Energie E_n betrachtet werden, wobei alle anderen Energien destruktiv interferieren.

Glg. 16.27 kann benutzt werden, um die Energieeigenwerte, E_n , zu finden und die Wellenfunktionen ϕ_n numerisch zu gewinnen. Auf den ersten Blick sieht es so aus, als müssten wir dafür die zeitliche Entwicklung des Wellenpaket für alle Zeiten berechnen. In der Praxis stellt sich aber heraus, dass man eine gute Näherungen an die tatsächliche Wellenfunktion schon erhält, wenn man $\psi(x, t)$ nur für eine begrenzte Zeit hinreichend gut kennt.

17 Ausgedehnte Strukturen und Festkörper

Bislang haben wir uns mit kleinen, einfachen molekularen Systemen – Atomen und Molekülen – beschäftigt. Für diese Systeme haben wir vielfach im Laufe der Ausbildung zum Chemiker ein intuitives Gefühl erworben, wo chemische Bindungen existieren und welche Eigenschaften sie haben mögen. Was Festkörper und deren Oberflächen betrifft, so werden sie vielfach von Chemikern als "physikalisch" angesehen und dabei übersehen, dass chemische Bindungen hier ebenfalls von grundlegender Bedeutung sind. Das hat auch damit zu tun, dass das Konzept eines ionischen Kristalls vielfach überstrapaziert wird. Chemischen Bindungen an Oberflächen sind bestimmend für das großtechnisch so wichtige Thema der Katalyse.

In diesem Kapitel wollen wir sehen, wie wir das in dieser Vorlesung erworbene Wissen auch auf Festkörpersysteme anwenden können. Festkörper sind dreidimensionale Systeme. Trotzdem lassen sich die grundlegenden Ideen am einfachsten in einer Dimension diskutieren. Allerdings sind Festkörper quasi unendlich ausgedehnt.

Beginnen wir mit einer Kette von Wasserstoffatomen, die sich alle in gleichem Abstand zueinander befinden. Diese Kette ist unendlich lang. Es ist für die Berechnung von Vorteil, sich diese Kette als einen großen Ring vorzustellen. Man nennt dies zyklische Randbedingungen. Gewisser Weise kriegen wir damit die unendliche Ausdehnung in beide Richtungen für umsonst. Wir können uns so einen Ring aufbauen, indem wir von der kleinsten Ringstruktur ausgehen. Das Extrembeispiel wäre ein Wasserstoffmolekül. Für dieses existiert ein bindender (σ_g) und ein antibindender (σ_u^*) Zustand. Für zyklisches H_3 oder Cyclopropan finden wir ein energetisch günstigstes Orbital unterhalb eines Paares entarteter Orbitale. Dies geht so weiter. Eine dem zyklischen H_6 ähnliche Situation haben wir schon in Kap. 11.2 mit dem Benzol studiert. Immer finden wir als energetisch günstigstes Orbital einen Zustand, dessen Wellenfunktion keinen Knoten aufweist und als energetisch ungünstigsten, den mit der maximalen Anzahl von Knoten. Für den Fall, dass die Zahl der H-Atome ungerade ist, tritt dieser Zustand als entartetes Paar auf. Die dazwischen liegenden Orbitale treten immer als entartete Paare auf (Abb. 17.1).

Wir erwarten dasselbe für einen unendlich großen Ring. Das energetisch niedrigste Niveau weist keine Knoten auf, das höchste hat die maximal mögliche Zahl von Knoten und dazwischen liegen Paare von Niveaus mit wachsender Anzahl von Knoten. Dies ist ganz rechts in Abb. 17.1 dargestellt.

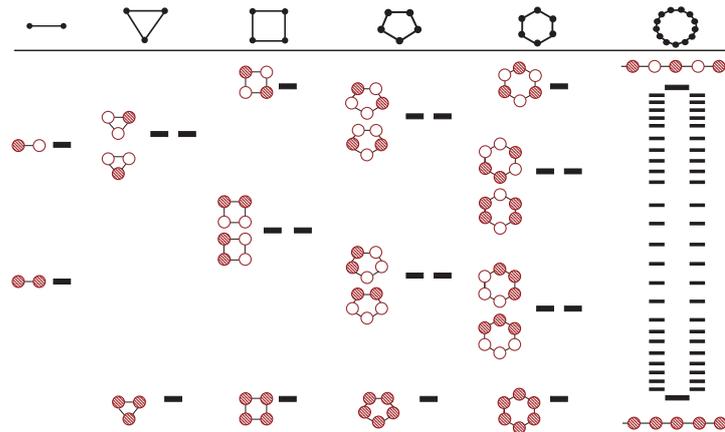


Abbildung 17.1: Zustände für zyklische H-Atom-Systeme. Die Wellenfunktionen sind so dargestellt, dass Orbitale positiver Phase gefüllt gezeichnet sind, während Orbitale negativer Phase offen sind.

Es gibt einen besseren Weg, dies mathematisch zu formulieren. Wir bezeichnen jedes Wasserstoffatom mit einem Index $n = 0, 1, 2, \dots$. Wir erinnern uns, dass es immer erfolgreich war, die Gesamtwellenfunktion als Linearkombination von Atomwellenfunktionen $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \dots$ darzustellen. Des Weiteren müssen wir für diesen Zweck die Translationssymmetrie berücksichtigen. Translationssymmetrie heißt, dass keine grundsätzlich neue Situation entstehen darf, wenn wir die Kette um eines, zwei oder mehrere Elemente verrücken. Dann ist eine geeignete symmetriangepasste Linearkombination gegeben durch

$$\psi_k = \sum_n e^{ikna} \varphi_n, \quad (17.1)$$

wobei a der Abstand zweier Wasserstoffatome ist und k ein Index ist, dessen Kehrwert bezeichnet, um wieviele Atome wir die Kette verschieben müssen, bevor sich die Situation reproduziert.

In der Sprache der Festkörperphysiker wird dieser Vorgang der Symmetrieadaption als Bildung von *Bloch-Funktionen* bezeichnet. Um uns zu überzeugen, dass wir erhalten, was wir als Chemiker erwartet haben, wollen wir zwei spezifische Werte für k nämlich 0 und π/a betrachten (Abb. 17.2). Wir sehen, dass $k = 0$ den Zustand bezeichnet, der am stärksten bindend ist, wohingegen $k = \pi/a$ den energetisch ungünstigsten Zustand ergibt. Für die dazwischenliegenden Werte von k erhalten wir die anderen Niveaus. Zusammen bilden diese ein quasikontinuierliches *Band*. Je größer der Wert von k ist, umso mehr Knoten hat die Wellenfunktion. Aber man muss etwas vorsichtig sein und berücksichtigen, dass es einen eingeschränkten Wertebereich für k gibt, außerhalb dessen sich

keine neuen Wellenfunktionen ergeben, sondern sich die alten wiederholen. Für dieses Intervall gilt $-\pi/a < k < \pi/a$. Dieser Bereich wird die erste *Brillouin Zone* genannt.

$$\begin{aligned}
 k = 0 \quad \varphi_0 &= \sum_n e^{i0n} \varphi_n = \sum_n \varphi_n \\
 &= \varphi_0 + \varphi_1 + \varphi_2 + \dots
 \end{aligned}$$


$$\begin{aligned}
 k = \pi/a \quad \varphi_{\pi/a} &= \sum e^{i\pi n} \varphi_n = \sum (-1)^n \varphi_n \\
 &= \varphi_0 - \varphi_1 + \varphi_2 - \dots
 \end{aligned}$$


Abbildung 17.2: Kette von $1s$ H-Wellenfunktionen überlagert mit $k = 0$ (oben) bzw. mit $k = \pi/a$ (unten). Die eingezeichneten Vorzeichen, "+" und "-", kennzeichnen die jeweilige Phase.

Wie viele Werte für k gibt es? So viele wie es Translationen in dem Kristall gibt, oder alternativ so viele, wie es Einheitszellen in dem makroskopischen Kristall gibt. Das ist zumeist eine Zahl nahe an der Avogadro-Konstanten, 10^{23} . Es gibt jeweils ein Paar von Energieniveaus für jeden Absolutwert von k , da, wie leicht einzusehen ist,

$$E(k) = E(-k). \quad (17.2)$$

Des Weiteren sind die erlaubten Werte von k gleichmäßig über das Intervall verteilt.

Es wird keinen überraschen, dass k mit dem Wellenvektor aus Kap. 1 zusammenhängt, und dass gilt

$$k = 2\pi/\lambda. \quad (17.3)$$

D.h. k ist nicht nur ein Symmetrieindex und bezeichnet die Anzahl der Knoten, sondern es ist auch eine messbare physikalische Größe, nämlich ein Impuls. Die exp-Funktion in Glg. 17.1 gibt der Wellenfunktion die Eigenschaften einer Welle. Es handelt sich allerdings um eine Welle, die periodisch, immer da, wo ein Atom ist, modelliert ist.

Das, was ein Chemiker als Band in Abb. 17.1 zeichnet, wird ein Physiker um ein Diagramm mit $E(k)$ als Funktion von k ergänzen (Abb. 17.3), welches die *Bandstruktur* wiedergibt. Es sei daran erinnert, dass k quantisiert ist, und dass es eine endliche Zahl von Niveaus gibt. Wenn diese allerdings sehr groß wird, kann man zu einer kontinuierlichen Funktion übergehen.

Die Veränderung der Energie mit k nennt man *Dispersion* in Analogie zur Wellenoptik. In der Wellenoptik ändert sich in dispersiven Medien die Ausbreitungsgeschwindigkeit als Funktion der Wellenlänge. D.h. die Wellenlänge und Frequenz sind nicht mehr

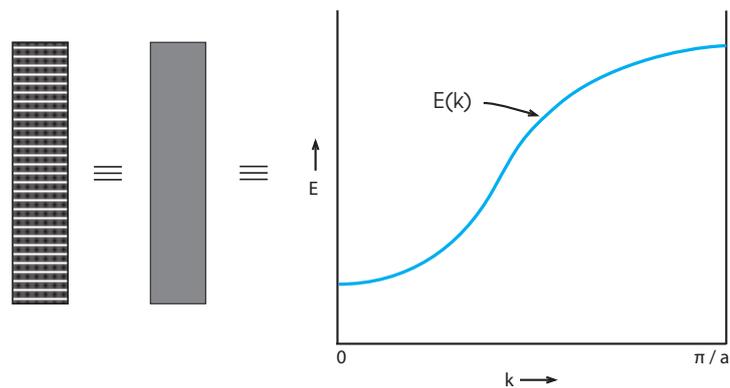


Abbildung 17.3: Bandstruktur einer Kette aus $1s$ -Orbitalen. Links sind exemplarische viele Einzelniveaus gezeichnet, die im mittleren Bild zu einem Band verschmelzen, dessen Dispersion, i.e. Bandstruktur, im rechten Graphen gezeigt ist.

einfach umgekehrt proportional. Da k im Zusammenhang mit der Wellenlänge steht ($\lambda = 2\pi/k$) und E im Zusammenhang mit der Frequenz ($E = h\nu$), ist es in Analogie gerechtfertigt, ihren Zusammenhang als Dispersion zu bezeichnen. Selbstverständlich kann die Bandstruktur komplizierter sein als in Abb. 17.3 gezeigt.

Was bestimmt die Breite eines Bandes, d.h. den energetischen Abstand zwischen dem höchsten und niedrigsten Zustand? Aus der Art und Weise, wie wir das Band hergeleitet haben, ergibt sich, dass dies wohl den gleichen Hintergrund haben wird, wie die Aufspaltung der Niveaus in H_2 . Dort hatten wir gesehen, dass dies vom Überlapp der wechselwirkenden Orbitale abhing. Je größer der Überlapp benachbarter Orbitale, umso größer die Breite des Bandes. Abb. 17.4 illustriert dies für unsere Kette von H-Atomen im Fall eines gleichmäßigen Abstandes von 3, 2 oder 1 Å.

Eine andere wichtige Eigenschaft eines Bandes ist, in welche Richtung es verläuft. Glg. 17.1 gilt generell, aber sie besagt nichts über die Energie im Zentrum der Zone ($k = 0$) noch über deren Verlauf mit k . Für eine Kette von H-Atomen, oder genauer gesagt H-Atomen mit dem Elektron im s -Zustand, ist es klar, dass $E(k = 0) < E(k = \pi/a)$. Betrachtet man aber eine Kette von p -Zuständen, ergibt sich gerade die gegenteilige Situation (Abb. 17.5). $k = 0$ ist nun der energetisch ungünstigste Zustand, da die atomaren Wellenfunktionen einen antibindenden Zustand formen, wohingegen $k = \pi/a$ die Zahl der Knoten minimiert.

Ein Band aus s -Funktionen verläuft "nach oben," d.h. mit wachsendem k nimmt die Energie zu. Ein Band aus p -Funktionen verläuft "nach unten." Im allgemeinen ist es die Topologie der Orbitale, die bestimmt, ob ein Band "nach oben" oder "nach unten"

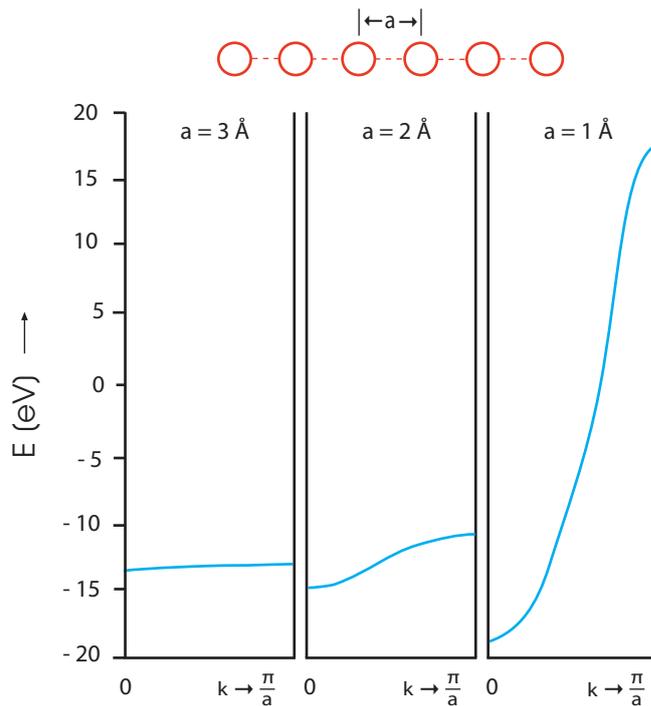


Abbildung 17.4: Bandstruktur einer Kette von H-Atomen ($1s$ -Zustand) mit einem Nachbarabstand von 3, 2 oder 1 Å. Die Bindungsenergie eines Elektrons in einem isolierten H-Atoms beträgt -13.6 eV.

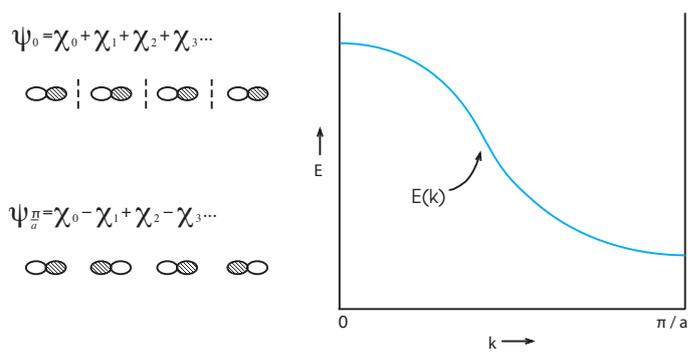


Abbildung 17.5: Bandstruktur einer Kette aus p -Funktionen. Links sind die beiden Extremsituationen $k = 0$ (oben) und $k = \pi/a$ (unten) illustriert. Das Band verläuft "nach unten."

verläuft.

17.1 Das Fermi-Niveau

Es ist wichtig zu wissen, wie viele Elektronen man in einem System besitzt. Wir haben wiederholt festgehalten, dass k quantisiert ist, und damit die Energie diskrete Niveaus besitzt. Diese Niveaus sind ganz ähnlich zu besetzen wie die Orbitale in einem Molekül. Jedes Niveau kann zwei Elektronen unterschiedlichen Spins aufnehmen. Füllt man nun von unten die Niveaus, so ergibt sich ein höchstes besetztes Niveau. Dieses ist das *Fermi-Niveau* (**Enrico Fermi**, b. 29. Sep. 1901, Rom – d. 28. Nov. 1954, Chicago). Es steht damit in Analogie zu dem HOMO in einem Molekül.

Je nach System kann das Fermi-Niveau, mit dem energetisch höchsten Zustand eines Bandes zusammenfallen, oder aber innerhalb eines Bandes liegen. Im letzten Fall erhält man ein Metall. Eine geringfügige Anregung eines Elektrons von der Oberkante der besetzten Zustände in einen höherliegenden Zustand erlaubt den Transport eines Elektrons durch das Material. Dieses ist daher bei Temperaturen ungleich Null leitfähig.

Sind dagegen alle besetzten Bänder vollständig gefüllt, so erhält man einen Isolator oder Halbleiter, je nachdem wie groß die (Band)Lücke zum nächst höheren unbesetzten Band ist.

Oftmals ist man an der Dispersion gar nicht interessiert und betrachtet stattdessen die *Zustandsdichte* (engl. density of states) (Abb. 17.6). Der Vorteil wird aber erst offensichtlich werden, wenn wir dreidimensionale Systeme betrachten. Die Zustandsdichte gibt an, wie viele elektronische Zustände es innerhalb des Intervall von E bis $E + dE$ gibt. Die Zustandsdichte $n(E)$ geht aus der Bandstruktur hervor durch

$$n(E) = \frac{dk}{dE(k)}. \quad (17.4)$$

Gerne zeichnet man die Zustandsdichte in einer Auftragung mit vertauschten Achsen, so dass anschaulich die Energie nach oben zunimmt. Anschaulich interpretiert ist die Zustandsdichte die Zahl der Elektronen (fast) gleicher Energie pro Energieintervall und Volumen.

17.2 Mehr als eine Dimension

In unserer bisherigen Diskussion haben wir uns auf eine Dimension beschränkt. Die meisten Materialien sind aber zwei- oder dreidimensional. Es verändert sich dadurch

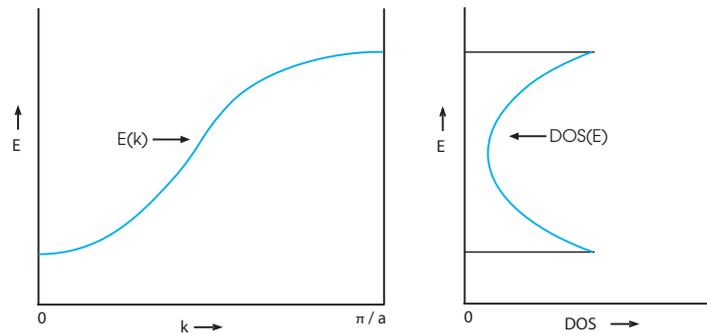


Abbildung 17.6: Bandstruktur und Zustandsdichte für ein eindimensionales s -artiges Band.

aber nicht grundlegendes, außer dass wir k als einen Vektor \vec{k} , behandeln müssen. Dieser Vektor hat Komponenten in alle Richtungen des reziproken Raums, und die Brillouin-Zone ist nun eine zweidimensionale Fläche oder ein dreidimensionales Volumen in diesem.

Um dies zu verstehen, wollen wir mit einem quadratischen Gitter beginnen, das durch Translationsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 definiert wird. Nehmen wir an, da sei ein H $1s$ -Orbital an jedem Gitterpunkt. Es stellt sich heraus, dass die Schrödinger-Glg. in Wellengleichungen entlang der x - und der y -Achse separiert. Jede von ihnen ist zur Gleichung für die eindimensionale Kette identisch. Es gibt ein k_x und ein k_y . Der jeweilige Bereich ist $0 \leq |k_x| \leq \frac{\pi}{a_1}$ bzw. $0 \leq |k_y| \leq \frac{\pi}{a_2}$. Einige typische Lösungen sind in Abb. 17.7 gezeigt.

Die Konstruktion dieser Lösungen ist selbsterklärend. Dabei zeigt sich anschaulich die Vektornatur von k . Betrachten wir den Fall $(k_x, k_y) = (\pi/2a, \pi/2a)$ oder $(\pi/a, \pi/a)$. In beiden Fällen erkennt man Wellen, die sich entlang der Vektorsumme von k_x und k_y ausbreiten, d.h. entlang der Diagonalen.

Der Raum von \vec{k} wird durch die beiden Vektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 und den Bereich eindeutiger \vec{k} bestimmt, wobei \vec{b}_1 und \vec{b}_2 Vektoren in Richtung von \vec{a}_1 bzw. \vec{a}_2 mit reziproker Länge sind. Dieser Raum wird *reziproker Raum* oder *Impulsraum* genannt. Für ein quadratisches Gitter ist $\vec{a}_1 = \vec{a}_2$ bzw. $\vec{b}_1 = \vec{b}_2$. Die Brillouin-Zone ist in diesem Fall ein Quadrat. Einige spezielle Werte von \vec{k} haben einen besonderen Namen: $\Gamma = (0, 0)$ ist das Zonen-Zentrum, $X = (\pi/a, 0) = (0, \pi/a)$, $M = (\pi/a, \pi/a)$. Für diese Werte ergeben sich typische Lösungen.

Es ist schwierig, die Energieniveaus $E(\vec{k})$ für alle \vec{k} zu illustrieren. Daher zeigt man typischer Weise den Verlauf von E entlang bestimmter Richtungen in der Brillouin-Zone. Einige naheliegende sind $\Gamma \rightarrow X$, $X \rightarrow M$, $\Gamma \rightarrow M$. Aus Abb. 17.7 wird klar, dass in diesem Fall zu M die Wellenfunktion mit der höchsten Energie gehört. Am X -Punkt

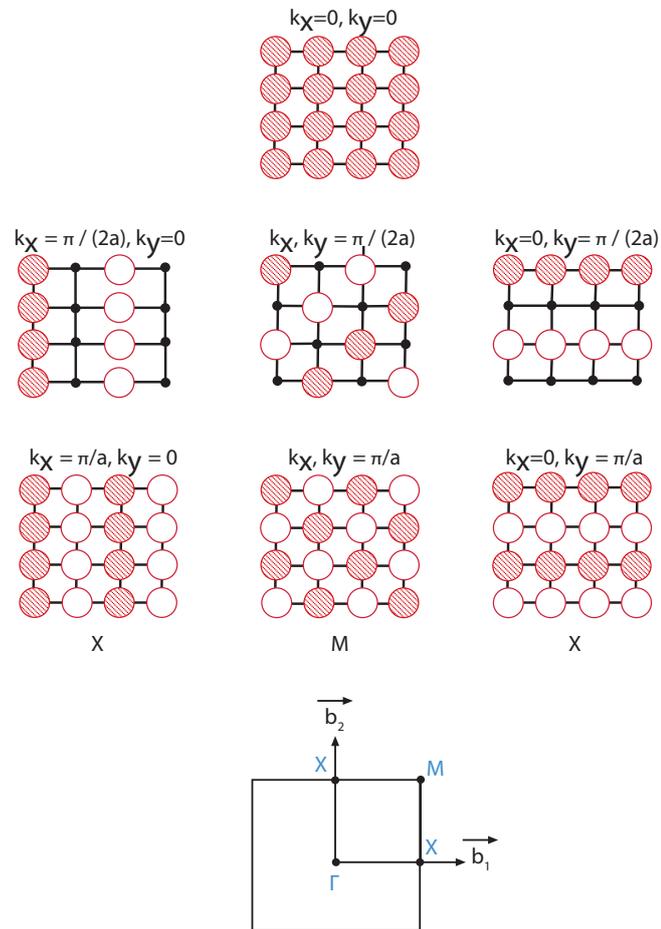


Abbildung 17.7: Zustände eines quadratischen, zweidimensionalen Gitters aus $1s$ -Wellenfunktionen für verschiedene Punkte in der Brillouin-Zone. Die Brillouin-Zone und die Lage der markanten Punkte sind unten skizziert.

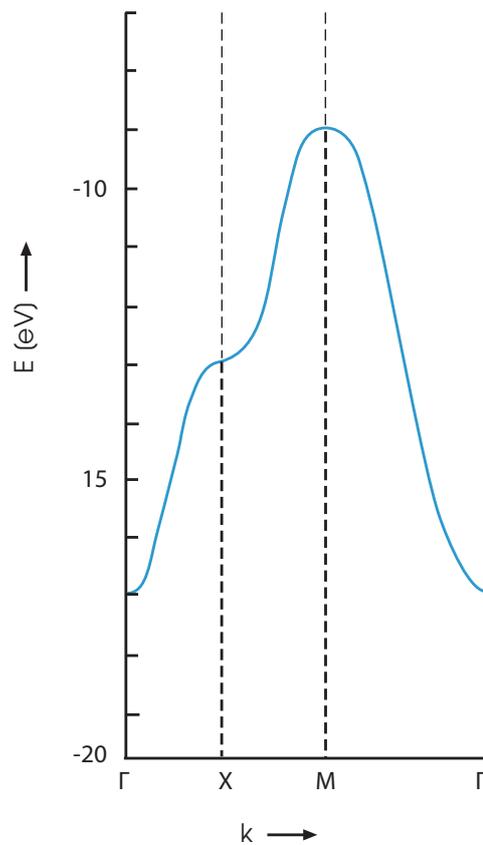


Abbildung 17.8: Bandstruktur eines quadratischen Gitters von H $1s$ -Zuständen mit einem H-H-Abstand von 2.0 \AA .

ist die Situation im Wesentlichen nicht-bindend, da es genauso viele bindende wie anti-bindende Wechselwirkungen gibt. Daher würden wir erwarten, dass die Bandstruktur, wie in Abb. 17.8 gezeigt, aussieht.

Als nächstes wollen wir einige p -Orbitale in das Schachbrett einfügen. Dabei sei z die Richtung senkrecht zum 2-dimensionalen Gitter. Die p_z -Orbitale sind von den p_y - und p_x -Orbitalen durch ihre Symmetrie getrennt. Die Reflexion an der Ebene der H-Atome ist eine Symmetrieeoperation für alle k . Die p_z -Orbitale werden ein Band bilden, das ganz ähnlich ist zu dem der s -Orbitale.

Die p_x - und p_y -Orbitale präsentieren ein neues Problem. In Abb. 17.9 sind die symmetrieadaptierten Kombinationen am Γ , X , Y und M -Punkt gezeigt. (Y ist das Symmetrieäquivalent zu X mit dem Unterschied, dass er in y -Richtung liegt.) Jeder Punkt kann dadurch charakterisiert werden, ob p , p σ - oder π -Bindung vorliegt. Am Γ -Punkt sind

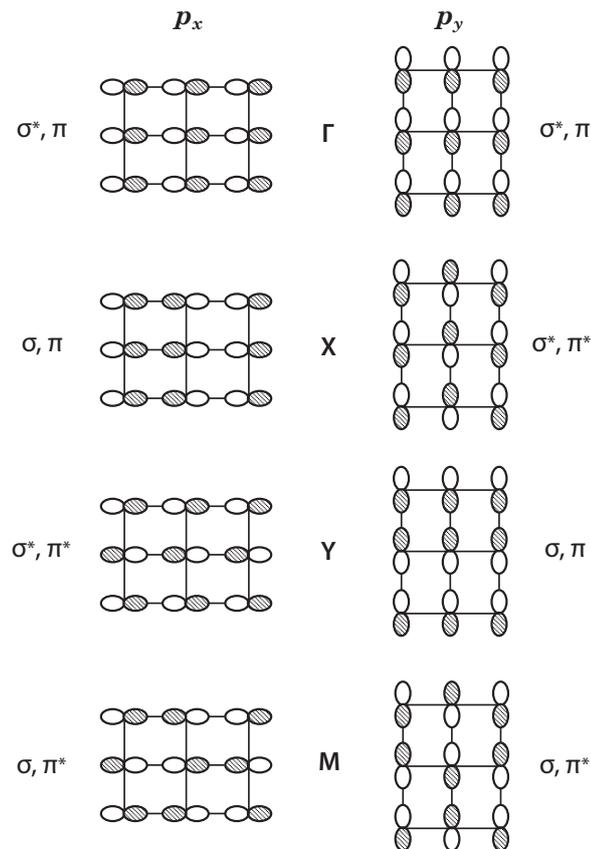


Abbildung 17.9: Symmetrieadaptierte Kombinationen von p_x - und p_y -Wellenfunktionen in einem quadratischen zweidimensionalen Gitter für die markanten Punkte in der Brillouin-Zone. Des Weiteren ist der jeweilige σ - und π -Bindungscharakter angegeben.

die x - und y -Kombinationen σ -antibindend und π -bindend. Am X -Punkt ist p_x σ - und π -bindend, p_y dagegen σ - und π -antibindend. Am Y -Punkt ist die Situation gerade umgekehrt. Am M -Punkt sind beide σ -bindend und π -antibindend. Es ist daher offensichtlich so, dass am Γ - und M -Punkt die x - und y -Kombinationen entartet sind, und nicht entartet am X - und Y -Punkt.

Wenn wir weiter annehmen, dass die σ -Bindung stärker ist als die π -Bindung, dann kann man die Bänder an den Symmetriepunkten der Brillouin-Zone energetisch ordnen und ein qualitatives Bild der Bandstruktur zeichnen (Abb. 17.10). Das wirkliche Aussehen der Bandstruktur wird von den Abständen der Atome abhängen. Die Banddispersion wird mit kleiner werdenden Abständen zunehmen. Darüber hinaus wird die Mischung von s - und p -Zuständen die Situation weiter komplizieren. Die grundsätzli-

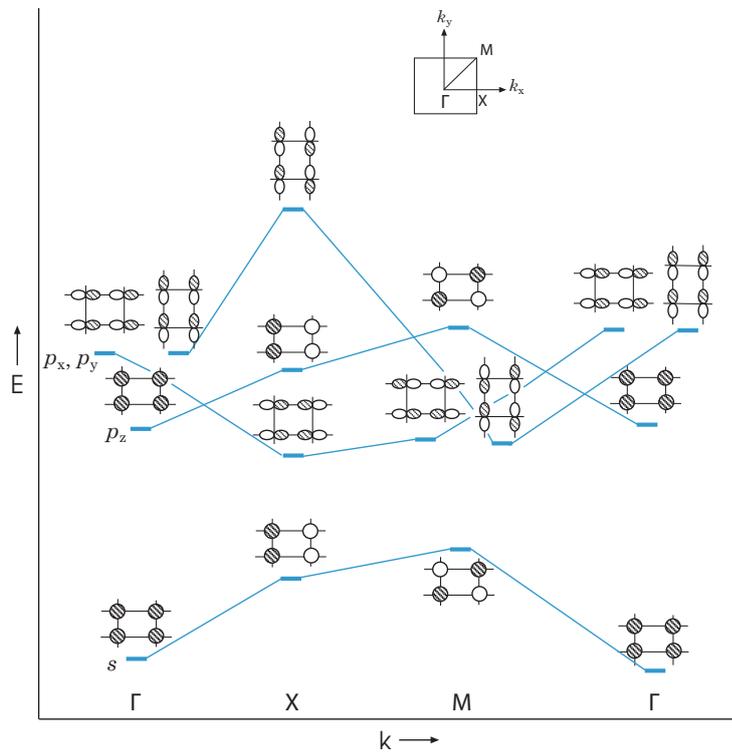


Abbildung 17.10: Typische Bandstruktur eines quadratischen, zweidimensionalen Gitters. Links ist jeweils angegeben, aus welchen Wellenfunktionen die einzelnen Bänder hervorgegangen sind.

chen Charakteristika werden aber erhalten bleiben. Grobgesprochen wird jede quadratische Gitterstruktur, seien es P-Atome in GdPS oder ein quadratisches Übergitter von S auf Ni(100), oder eine Si-Schicht in BaPdSi₃, diese Orbitale aufweisen.

17.3 Ein Oberflächenproblem

Ein in diesem Zusammenhang interessantes chemisches Problem ist die Adsorption eines Moleküls wie z.B. CO auf einer Metalloberfläche, z.B. die von Ni. Letztendlich wollen wir die Frage beantworten, ob das Molekül an der Oberfläche bindet, und damit u.U. der Katalyse zur Verfügung steht, oder ob es dissoziiert, und wir am Ende vielleicht Graphit auf der Oberfläche erwarten müssen. Für diesen Zweck betrachten wir einen Ausschnitt aus der Oberfläche, in dem die Atome entsprechend der Kristallstruktur wohlgeordnet sind. Für die theoretische Beschreibung wollen wir aber annehmen,

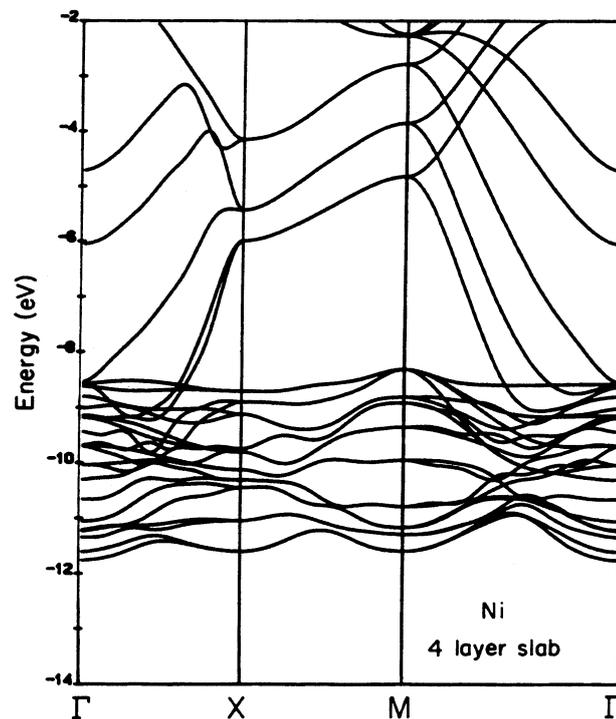


Abbildung 17.11: Ergebnis einer Rechnung zur Ni(100)-Bandstruktur mit einem vier Lagen dicken Slabs. Die flachen Bänder am unteren Ende der Energieskala leiten sich aus den Ni 3*d*-Niveaus ab. Die stärker dispergierten Bänder gehen auf die 4*s*- und 4*p*-Niveaus zurück. Aus [7].

dass dieser Ausschnitt unendlich groß sei. Abb. 17.11 zeigt das Ergebnis einer Rechnung für die Bandstruktur einer Ni(100)-Oberfläche. In dieser Oberfläche sind die Ni-Atome quadratisch angeordnet. Die flachen Bänder am unteren Ende der Energieskala leiten sich aus den Ni 3*d*-Niveaus ab. Die stärker dispergierten Bänder gehen auf die 4*s*- und 4*p*-Niveaus zurück. Für Ni sind die *s* und *p*-Bänder breiter als das *d* Band, da 3*d*-Orbitale kontrahierter und weniger diffus sind als 4*s* und 4*p*. Damit folgen die Bänder in etwa der energetischen Reihung der Orbitale im Ni Atom. Jedes Ni Atom bringt fünf 3*d*, ein 4*s* und drei 4*p* Elektronen mit. Daher ergibt sich die große Zahl der Bänder, die zum Teil einen ähnlichen Verlauf haben. Nicht alle fallen in das hier gezeigte Energiefenster.

Als nächstes brauchen wir die Bandstruktur eines Gitters von CO-Molekülen. Nun stellt sich heraus, dass wir dafür den Abstand der CO-Moleküle wissen müssen. Wir machen daher zwei Annahmen, einmal sei der Abstand so, dass auf jedes zweite Ni-Atom ein CO-Molekül kommt, das andere Mal so, dass auf jedem Ni-Oberflächenatom ein CO-Molekül adsorbiert. Wir sehen in Abb. 17.12, dass dies Bandstrukturen ganz un-

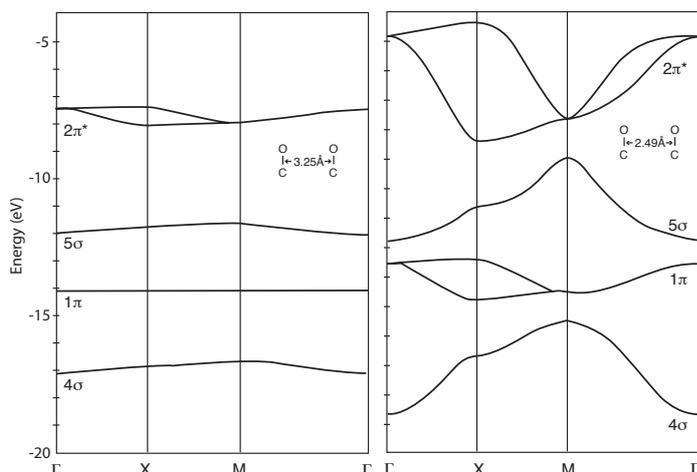


Abbildung 17.12: Bandstruktur eines zweidimensionalen Gitters von CO-Molekülen mit einem Nächstenachbarnabstand von 3.5 Å (links) und 2.5 Å (rechts). Das entspricht einer $1/2$ bzw. vollständigen Bedeckung auf einer Ni(100)-Oberfläche (Zahl der CO-Moleküle zu Ni-Oberflächenatomen). Aus [7].

terschiedlich starker Dispersion ergibt. Experimentell findet man, dass die halbe Bedeckung die Maximalbedeckung ist.

Für jedes einzelne Orbital in der Einheitszelle – in diesem Fall ist dort ein CO Molekül in jeder – ergibt sich eine Linie. Das heißt die 4σ , 1π , 5σ und 2π MOs generieren jeweils ein Band mit einer Bandstruktur. Energetisch sind diese in diesem Fall wohl separiert. In der Bandstruktur für CO bei verschiedenen Bedeckungen findet man wieder, dass die Bänder flacher sind, wenn die Einzelsystem schwächer miteinander wechselwirken.

Wollen wir nun die Bindung zwischen diesen beiden System behandeln, dann müssen wir die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Bandstrukturen beschreiben. Dies ist ein recht kompliziertes Problem. Genauer gesagt es ist eines der kompliziertesten und rechenaufwendigsten Probleme der theoretischen Chemie überhaupt. Wir machen uns das Ganze einfacher, indem wir einfach ein berechnetes Ergebnis betrachten und versuchen zu verstehen, was dabei herausgekommen ist.

Um uns das Leben einfacher zu machen, ziehen wir uns auf die Betrachtung der Zustandsdichte zurück (Abb. 17.13). Durch diese Vereinfachung verzichten wir darauf, die Richtungsabhängigkeit der Bandstruktur zu diskutieren. Es stellt sich heraus, dass Chemiker ganz gut darin sind, die DoS aufgrund allgemeiner Regeln zu erraten und dass diese für einfache Vorhersagen chemischer Bindungen an Oberflächen oft ausreicht. Die beiden äußeren Graphen geben die Zustandsdichte für die Ni-Oberfläche bzw. das Git-

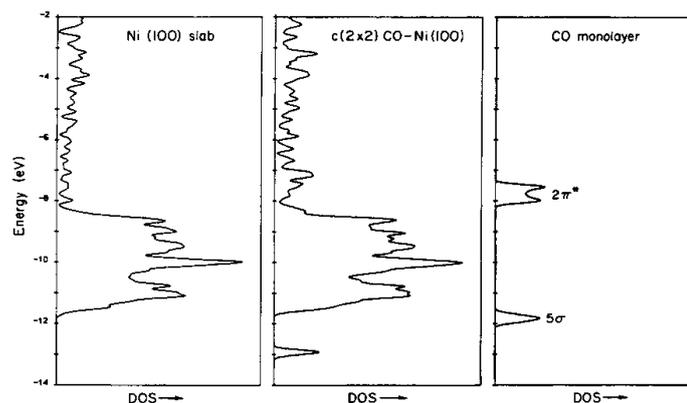


Abbildung 17.13: Zustandsdichte für eine Ni(100)-Oberfläche (links), ein zweidimensionales CO-Gitter (rechts) und das zusammengefügte System bei 1/2-Bedeckung (Mitte). Aus [7].

ter aus CO-Molekülen wieder. Durch Vergleich mit Abb. 17.11 und Abb. 17.12 überzeugen wir uns schnell, dass die Zustandsdichte richtig wiedergegeben ist.

Der mittlere Graph gibt die Zustandsdichte für das kombinierte System wieder. Wir können nun analysieren, wie sich die elektronische Struktur verändert hat. Deutlich erkennt man bei niedrigen Energien einen Gaußförmige Peak in der Zustandsdichte, der augenscheinlich aus dem CO-5σ-Band hervorgegangen ist. Offensichtlich wird dieses Band energetisch abgesenkt. Das entspricht einem Gewinn an Bindungsenergie.

Aber wo ist das CO 2π*-Band und welche Metallorbitale bestimmen die Wechselwirkung? Wir hätten dazu gerne eine Antwort auf die Frage, welche Orbitale der verschiedenen Bestandteile – hier CO und Ni(100) – tragen wo zur DoS bei. Um diese Frage zu beantworten, nimmt man eine *Populationsanalyse* vor. Man folgt dabei zumeist einen adhoc-Rezept, das von [Robert Mulliken](#) (b. 7. Juni 1896, Newburyport, USA - d. 31. Okt. 1986, Arlington, USA) eingeführt wurde. Es sei ψ ein MO mit zwei Atomen als Zentren

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2, \quad (17.5)$$

wobei χ_1 sein Zentrum beim Atom 1 und χ_2 bei 2 habe. Die Raumverteilung eines Elektrons in diesem MO ist dann gegeben durch

$$\int |\psi|^2 d\tau = \int |c_1\chi_1 + c_2\chi_2|^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{12}, \quad (17.6)$$

wobei S_{12} das Überlapp-Integral ist. Während man selbstverständlich c_1^2 dem Atom 1 und c_2^2 dem Atom 2 zuordnen kann, weiss man nicht, was mit $2c_1c_2S_{12}$ zu tun ist. Mulliken folgend wird dieser Term willkürlich zu gleichen Teilen beiden Atomen zugeordnet.

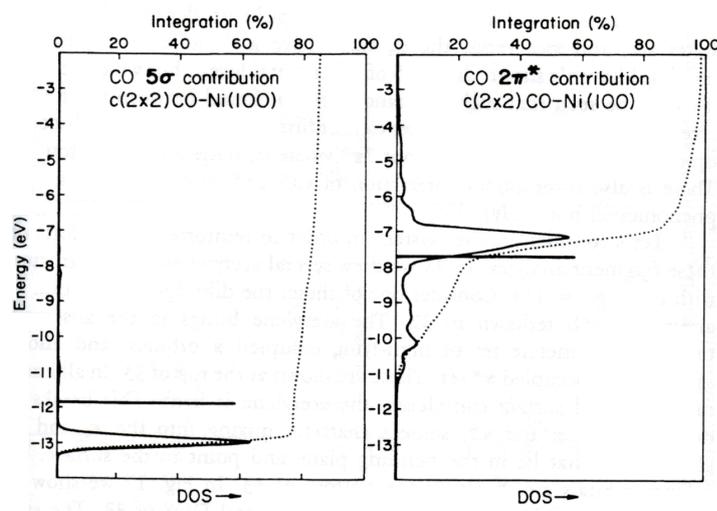


Abbildung 17.14: Beträge des CO- 5σ - und $2\pi^*$ -Bandes zur gesamten DoS. Die Position im freien CO ist jeweils durch eine horizontale Linie markiert. Die integrierte DoS wird durch die gestrichelte Linie angezeigt.

In einer größeren Struktur ist dies etwas umfänglicher. Dazu wird über alle Beiträge von jedem Atomorbital zu einem Zentrum für jedes besetzte MO summiert. In einem Kristall wird die Summe über eine Reihe von k Punkten in der Brillouin-Zone ausgeführt, bevor im Realraum die Mittelung durchgeführt wird. Das Ergebnis ist eine Aufteilung der DoS in Beiträge der jeweiligen Atome und Orbitale. Das lässt sich genauso auch für Molekülfragmente durchführen. Man hört dafür oft den Ausdruck *projizierte DoS*.

Abb. 17.14 zeigt den Beitrag des CO- 5σ - und des $2\pi^*$ -Bandes zur DoS. Die gestrichelte Linie gibt die integrierte Population wieder. Die dafür anzuwendende Skala findet sich oben am Graphen. Die horizontale Linie gibt die ursprünglich energetische Lage an. Auch hier findet sich die Absenkung um ca. 1 eV wieder. Die Besetzung beträgt 1.62 Elektronen.

Das $2\pi^*$ -Band finden wir bei ca. -7 eV. D.h. es wurde energetisch angehoben. Dem entspricht ein Energieverlust. Dieser Verlust ist aber kleiner als der Gewinn durch die Absenkung des 5σ -Bandes. Daher ergibt sich in Summe ein Energiegewinn, der zur Bindung von CO an die Ni(100)-Oberfläche mit einer Sättigungsbedeckung von einer halben Monolage führt.

Der Umstand, dass das 5σ -Band einen scharfen Peak in der DoS ergibt, entspricht, dass es räumlich lokalisiert ist, d.h. die Ladungsdichte ist im wesentlichen immer noch räumlich dort, wo das molekulare Orbital war. Dagegen zeigt die Breite des $2\pi^*$ -Bandes an, dass es delokalisiert ist. Es mischt mit den Metall d -Elektronen. Es sind 0.74 Elektronen in diesem Niveau. D.h. dieses zuvor unbesetzte, anti-bindende CO Orbital wird

teilweise besetzt. Daher ist die interne Bindung des CO geschwächt. Das wird darin deutlich, dass der CO Schwingungsübergang schon bei 2045 cm^{-1} statt der 2143 cm^{-1} im freien Molekül erfolgt.

In gleicher Weise kann man vorgehen und die Beiträge der verschiedenen Metallbänder ($d_{\pi,xz}, d_{\pi,yz}$) analysieren. Dabei finden sich große Ähnlichkeiten zum Donation-Backdonation-Mechanismus, der aus der metallorganischen Chemie bekannt ist. Ladung aus dem CO σ -Orbital wird in freie d - bzw. s -Bandzustände des Metalls abgegeben, wodurch eine σ -Molekül-Metall-Bindung entsteht; gleichzeitig werden Metall- d -Elektronen in das unbesetzte Molekül- $2\pi^*$ -Orbital transferiert, so dass eine π -Wechselwirkung zwischen Molekül und Metall entsteht.

17.4 Peierls Verzerrung