**Skript: Molekülbau und Molekülspektroskopie**

*Diethelm Johannsmann, Institut für Physikalische Chemie, TUC*

*Das Skript enthält auch Hintergrund-Information. Halten Sie sich bitte bei der Prüfungs-Vorbereitung vor allem an die Fragen aus den zurückliegenden Prüfungen.* Stand: 25.01.2025

**Inhalt**


1 Vorbemerkungen ... 3
2 Quantisierung ... 5
2.1 Die Atomhypothese ... 5
2.2 Quantisierung von Schall und Licht ... 8
2.3 Der Photo-Effekt ... 14
2.4 Exkurs: Photoelektronen-Spektroskopie ... 15
3 Das Bohr‘sche Atom-Modell ... 18
4 Materie-Wellen, Schrödinger-Gleichung, Teilchen im Kasten ... 23
4.1 Vorbereitung: Komplexe Zahlen und Wellen ... 23
4.2 Wellenpakete und Interferenz ... 24
4.3 Die Unschärfe-Relation ... 28
4.4 Die Wellengleichung, das Superpositionsprinzip und das Randwert-Problem ... 29
4.5 Motivation der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung ... 30
4.6 Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ... 32
4.7 Teilchen im Kasten, Delokalisations-Energie ... 33
4.8 Der Tunneleffekt ... 40
4.9 Zweidimensionaler Kasten und Symmetrie ... 41
4.10 Gleichförmig bewegte Partikel ... 43
5 Zentralpotentiale und Rotation ... 46
5.1 Überblick ... 46
5.2 Reduzierte Masse ... 47
5.3 Drehimpuls in der klassischen Mechanik ... 49
5.4 Kugelkoordinaten ... 51
5.5 Quantenmechanische Behandlung des Drehimpulses in 2D ... 52
5.6 Behandlung des Drehimpulses in 3D ... 54
5.7 Exkurs: Rotationsspektroskopie und CO-Rotationstemperaturen in der Astronomie ... 57
6 Zur Rolle der Termschemata ... 60
7 Der harmonischer Oszillator ... 63
7.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung ... 63
7.2 Zwei-atomige Moleküle ... 64
7.3 Gleichverteilungssatz für den harmonischen Oszillator ... 65
7.4 Zur Nullpunkts-Energie ... 66
7.5 Drei- und mehr-atomige Moleküle ... 67
8 Rotations-Schwingungs-Spektren ... 69
8.1 Allgemeines ... 69
8.2 Zu den Linienstärken ... 71
8.3 Konsequenzen der Anharmonizität ... 75
9 Messungen, Erwartungswerte ... 79
9.1 Inkohärente Detektoren in der klassischen Physik ... 79
9.2 Der quantenmechanische Messprozess, Erwartungswerte ... 80
9.3 Interferenz ... 83
9.4 Zur Emergenz am Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik ... 86
9.4.1 Allgemeines ... 86
9.4.2 Emergenz am Mikro/Makro-Übergang in der statistischen Mechanik ... 87

9.4.3 Der quantenmechanischen Messprozess ermöglicht Emergenz ..... 88
10 Wellenfunktionen als Superpositionen von Basis-Funktionen, Mischungswinkel ..... 91
11 Das Teilchen im Doppelmulden-Potential, die kovalente Bindung ..... 93
11.1 Symmetrische und antisymmetrische Superpositionen ..... 93
11.2 Oszillierende Ladungen als Konsequenz der Kopplung ..... 98
11.3 Übergangs-Dipolmoment und Auswahlregeln ..... 100
11.4 Der Watchdog-Effekt (Quanten-Zeno-Effekt) ..... 103
12 Magnetismus und Spin ..... 106
12.1 Exkurs: Störungsrechnung ..... 106
12.2 Magnetische Dipole und der Zeeman-Effekt ..... 109
12.3 Spin ..... 110
13 Das Wasserstoff-Atom und das Aufbau Prinzip ..... 115
13.1 Das Wasserstoff-Atom ..... 115
13.2 Das Aufbau-Prinzip ..... 117
14 Spin-Bahn-Kopplung und Feinstruktur ..... 119
15 Hund‘sche Regel und Austausch-Wechselwirkung ..... 120
15.1 Antisymmetrisierung ..... 120
16 Fluoreszenz und Phosphoreszenz ..... 123
16.1 Singulett- und Triplett-Zustand ..... 123
16.2 Der 4-Niveau-Laser ..... 127
17 Bemerkungen zur Computer-Chemie ..... 129
17.1 Das Ritz‘sche Variationsverfahren ..... 130
17.2 Rechnungen mit selbst-konsistenten Feldern ..... 131
17.3 Slater-Determinante, Hartree-Fock-Verfahren ..... 133
17.4 Korrelationen ..... 133
17.5 Dichtefunktional-Theorie ..... 135
17.6 Molekulardynamische Rechnungen ..... 136
18 Wahrscheinlichkeit und Entropie ..... 138
18.1 Unberechenbarkeit von Trajektorien in der klassischen Physik ..... 138
18.2 Entropie ..... 140
18.3 Klassische Physik: Anwachsen der Entropie im Rahmen eines des coarse graining Prozesses ..... 142
18.4 Quantenmechanik: Anwachsen der Entropie, wenn Verschränkungen ignoriert werden ..... 144
18.5 Der Mikro/Makro-Gegensatz und der quantenphysikalisch/klassisch Gegensatz ..... 146
18.6 Quanten-Nichtlokalität ..... 147
18.7 Das no-cloning Theorem ..... 151
18.8 Die Dichtematrix, reine und gemischte Zustände ..... 152
18.9 Hahn’sches Echo, NMR-Relaxometrie, ..... 155
18.10 Von-Neumann-Entropie, Relevanz-Konzepte in der Quantenmechanik ..... 159
19 Anhänge ..... 163
19.1 Abschätzung der elektronischen Polarisierbarkeit aus dem Bohr-Modell ..... 163
19.2 Vergleich der Stärken von elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen ..... 164
19.3 Formale Behandlung des Hilbert-Raum ..... 166
19.3.1 Hintergrund ..... 166
19.3.2 Die Wellenfunktionen als Vektorraum ..... 168
19.3.3 Der Erste Hauptsatz (Energie-Erhaltung) ..... 172
19.3.4 Behandlung des Doppelmulden-Potentials im Vektorraum-Formalismus ..... 173
19.4 Term-Schemata und Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie ..... 175

## 1 Vorbemerkungen

Zunächst eine technische Vorbemerkung: Dies ist ein Skript, kein Lehrbuch. Weil Skripte leben und sich ändern, schleichen sich immer wieder Ungenauigkeiten – und eben leider bisweilen auch Fehler – ein. Wenn irgendwo noch Luft nach oben ist, bitte eine mail an johannsmann@pc.tu-clausthal.de.

Wer über Moleküle reden will, kommt um die Quantenmechanik (QM) nicht herum. Es geht hier vor allem um Moleküle, aber auch um die QM. Die QM ist schlichtweg *die* Grundlage unseres Naturverständnisses. Wir müssen uns etwas beschränken und machen deshalb einen Unterschied zwischen der QM des Einzelteilchens und der QM von Mehr-Teilchen-Systemen. Die QM des Einzelteilchens ist übersichtlich; wir behandeln sie gründlich. Natürlich kann man auch bei der Behandlung von Einzel-Teilchen in diffizile Details einsteigen, aber das ist für die Chemie nicht notwendig. Die QM in ihrer ganzen Breite ist – zugegeben – nicht ganz so transparent wie die QM des Einzel-Teilchens. Sie ist aber nicht durch und durch rätselhaft. Die QM widerspricht bisweilen der Intuition, wenn die Intuition von der klassischen Mechanik geleitet ist. In einigen Fällen ist es einfach, sich von dieser Intuition zu lösen. Warum z.B. sollten Elektronen Punkte im Raum sein? Auch als Wellenpakete kann man sich Elektronen ohne Weiteres vorstellen.[1] Orbitale kann man ganz zwanglos graphisch darstellen. Auch, dass die Natur keine Sprünge machen sollte, ist nicht in Fels gemeißelt. Wer die Atomhypothese akzeptiert hat, hat Sprünge in der Menge der Materie akzeptiert. Wie Planck im Jahr 1900 zeigte, kommen optische und akustische Wellen ebenfalls nur in bestimmten Paketen vor. Dies kann man als eine Fortführung der Atomhypothese auffassen (Abschnitt 2.2). Die klassische Intuition kann einen etwas nachhaltiger verwirren bei allem, was mit Schrödingers Katze zu tun hat. In der QM sind bisweilen bestimmte Fragen nicht erlaubt. Genauer: Bestimmte Fragen können niemals beantwortet werden, und deshalb sind solche Fragen nicht sinnvoll.[2] Z.B. darf man zu einem Wellenpaket niemals Ort und Impuls gleichzeitig genau erfragen. Will sagen: Fragen darf man, aber man wird keine Antwort bekommen. Die scheinbaren Paradoxien der QM lösen sich auf, wenn man sorgfältig trennt zwischen dem, was man beantworten kann, und was nicht. Ob Schrödingers Katze lebt oder nicht, gehört zu den sinnlosen Fragen.[3]

Als unorthodox werden weiterhin bisweilen die Quantenverschränkungen empfunden. Für Mehr-Teilchen-Systeme ist die Wellenfunktion eine Funktion von den Ortskoordinaten mehrerer Teilchen gleichzeitig. Dies führt unter anderem zur „spukhaften Fernwirkung“. Diese Fernwirkung ist weder ein Spuk noch ein Rätsel, aber sie existiert in dieser Form in der klassischen Mechanik nicht. Sie ist für die Chemie eher unwichtig; deshalb behandeln wir sie nur am Rande (Abschnitt 18.6).

Es sei ein ungelöstes Problem kurz erwähnt: Wenn man versucht, die QM und die Allgemeine Relativitätstheorie zu vereinen, erzeugt man Paradoxien. „Quantengravitation“ existiert nicht als eine überprüf-

---

[1] Beachten Sie aber: Die betreffenden Wahrscheinlichkeitsverteilung kommt nicht etwa dadurch zustande, dass sich das Elektron sehr schnell in der betreffenden Wolke hin- und her-bewegen würde. Das Elektron ist in dieser Wolke überall gleichzeitig. Die QM ist *nicht-lokal*. Das wird durch die Interferenz des Elektrons mit sich selber im Doppelspalt-Experiment bewiesen. Die Nichtlokalität ist zentral für das Verständnis der chemischen Bindung (Abschnitt 9).

[2] Hier wird ein bestimmter – und nicht überall akzeptierter – Standpunkt eingenommen zu der Frage, was als physikalische Realität zu betrachten sei. Diese Skepsis dehnt sich auf manche „Interpretationen“ der QM aus. Eine solche Interpretation ist z.B. die „many-worlds-hypothesis“. Solange eine Interpretation nicht zu überprüfbaren Vorhersagen führt, ist sie ein Gedankenspiel. Kritiker entgegnen „Shut up and calculate“ (*en.wikiquote.org/wiki/Shut_up_and_calculate*).

[3] Im Bereich der Optik gibt es eine Schrödinger‘sche Katze, an die man sich gewöhnt hat. Man kann einen linear unter 45° polarisierten Lichtstrahl gedanklich zerlegen in zwei Teilstrahlen, welche unter 0° und 90° polarisiert sind. Die Überlagerung dieser Teilstrahlen ergibt wieder den schräg polarisierten Strahl. Formal ist diese Situation völlig äquivalent der Überlagerung einer toten und einer lebendigen Katze zu einem Hybrid-Objekt. Das „Nachsehen“ geschieht für den polarisierten Lichtstrahl mit einem unter 0° orientierten Polarisator. Diesen Polarisator wird der schräg orientierte Strahl mit einer Wahrscheinlichkeit von 1/2 „überleben“ (passieren). *Danach* ist die Frage „vertikal oder horizontal polarisiert?“ beantwortet.

bare Theorie. Das ist sicherlich enttäuschend, aber kein Problem für die Chemie. Die Inkonsistenzen zwischen der QM und der Theorie der Gravitation werden auf Längenskalen von $10^{-35}$ m evident; die Chemie befasst sich nicht mit Objekten dieser Größe.[4]

Wenn man von der Gravitation absieht, beantwortet die QM (mit ihren Erweiterungen[5]) die Fragen, die man stellen kann, ganz weitgehend.[6] Sie ist nicht ganz so kompliziert, wie manche Leute sagen. Manche Leute geben auf Partys den Quantenmechaniker und beeindrucken ihre Gesprächspartner mit Paradoxien,[7] die angeblich aus der QM folgen sollen. Meistens werden Fragen gestellt, die nicht gestellt werden dürfen, und diese dann entlang der klassischen Intuition beantwortet. Wenn man das tut, kann man ganz flott die kuriosesten Maschinen erfinden.

---

[4] *Weil* die Konsequenzen einer Quantentheorie der Gravitation erst auf eine Skala von $10^{-35}$ m evident werden würden, tut man sich mit ihrer Formulierung so schwer. Man hat keinerlei experimentelle Sachverhalte zur Verfügung, auf denen man herumkauen könnte. Man kann von zwei Theorien der Quantengravitation nicht eine auf experimenteller Basis als die bessere identifizieren. Die Skala von $10^{-35}$ m ergibt sich, wenn man ein Elementarteilchen postuliert, welches für sich alleine ein Schwarzes Loch bildet. Nach allem was wir wissen, sind Elektronen Punkt-Teilchen. Warum sind sie keinen schwarzen Löcher? Ein schwarzes Loch ist ein Objekt, dessen *gesamte* Masse innerhalb des zu dieser Masse gehörigen Schwarzschild-Radius (auch: "Ereignishorizont") liegt, letzterer gegeben als $r_S = 2Gm/c^2$ mit $G$ der Gravitationskonstanten. Im Rahmen der QM ist nun auch ein Punkt-Teilchen kein schwarzes Loch, solange die Ortsunschärfe $\Delta x$ (Fußnote 46) größer ist als der Schwarzschild-Radius. Wenn die Masse ansteigt, wird der Schwarzschild-Radius größer und die Ortsunschärfe kleiner (letzteres wegen $\Delta x = \hbar/(2\Delta p)$ mit $\Delta p$ proportional zur Masse). Irgendwann sind beide gleich groß. Ein solches Teilchen hätte eine Masse von etwa 20 µg, entsprechend $10^{19}$ Protonen-Massen. Die Ortsunschärfe wäre $10^{-35}$ m.
Um ein solches Teilchen zu beschreiben, müsste man sowohl die QM als auch die Allgemeine Relativitätstheorie zum Ansatz bringen. Wenn man versucht, die QM mit der Allgemeine Relativitätstheorie zu verknüpfen, ergeben sich Unendlichkeiten, so wie bei der UV-Katastrophe auch. (Etwas technischer ausgedrückt, „schlägt die Renormierung fehl".) Es gibt mehrere Vorschläge (entsprechend Plancks genialem „$E = nh\nu$"), um die betreffende Katastrophe abzuwenden. Dies sind weit ausgreifende Theorie-Konstrukte mit 11 und mehr Raumdimensionen, genannt „Superstring-Theorien", die aber alle derzeit nicht experimentell geprüft werden können.
Wie gesagt: In der Chemie gibt es solche Partikel nicht; der Ereignishorizont im Sinne der Allgemeinen Relativitätstheorie braucht uns nicht zu bekümmern.

[5] Die „Erweiterungen" verdienen eine Aufzählung: Die „relativistische QM" trägt der speziellen Relativitätstheorie Rechnung. Die Quantenfeld-Theorien erlauben die Erzeugung und Vernichtung von Teilchen. Eine der Quantenfeld-Theorien ist die Quanten-Elektrodynamik (QED), welche die Erzeugung und Vernichtung von Photonen erlaubt. Weiterhin gibt es Varianten der Quantenmechanik, welche die starke Wechselwirkung (in den Kernen) und die schwache Wechselwirkung (β-Zerfall) erfassen. Dieses Gebäude ist das „Standard-Modell". Die Erweiterungen der QM behalten alle wesentliche Element der nichtrelativistischen QM, so wie hier gelehrt, bei (Welle-Teilchen-Dualismus, Hilbert-Raum, Unschärfe-Relation, …).

[6] Es sei auf die Seite en.wikipedia.org/wiki/List_of_unsolved_problems_in_physics hingewiesen. Die QM kann nicht schlichtweg alles erklären.

[7] Man ist sich einig, dass jedwede Theorie frei von Paradoxien sein muss. Wenn ein logischer Formalismus zu der Behauptung führt, ein bestimmter Sachverhalt sei gleichzeitig wahr und falsch, mag man dieses Gedankenspiel weiterspinnen und poetisch verarbeiten. Poesie lebt von inneren Spannungen. Widersprüchlichkeiten mögen auch den wissenschaftlichen Diskurs fördern. Als eine wissenschaftliche Theorie im engeren Sinn wird die Gemeinschaft der Wissenschaftler diesen Formalismus aber nicht betrachten.
Ist die Mathematik frei von Paradoxien? Das hängt von der Wahl der Axiome ab. Der berühmter Kreter, der behauptet, dass alle Kreter lügen, darf diese Sicht der Dinge – die wir menschlich ganz sicherlich respektieren – nicht in den wissenschaftlichen Diskurs einbringen. (Das Axiom mit dem Inhalt „Dieses Axiom ist falsch" erzeugt eine Paradoxie.) Es gab eine intensive Suche nach einer Formulierung der Mathematik, die nachweislich frei von Paradoxien sei. Gödel zeigte 1931 in seinem berühmten Unvollständigkeits-Satz, dass ein solcher Beweis unmöglich ist – und beendete damit die Suche. (Für *Teil*bereiche der Mathematik lässt sich Widerspruchsfreiheit beweisen.) Man mag den Gödel'sche Satz als Teil des Wegs von der Moderne zur Postmoderne betrachten, zumindest was die Naturwissenschaften betrifft (die letztere Behauptung eine Meinung). Er nimmt uns Gewissheiten.
Man könnte nun meinen, die gesamte Mathematik sei seit Gödel Treibsand, weil irgendwann irgendwo Paradoxien auftreten können. Bemerkenswerterweise haben aber die derzeit gängigen Axiomen-Systeme (es gibt mehrere, die aber miteinander verwandt sind) seit etwa 100 Jahren keinerlei Paradoxien zutage gefördert. Etwas verkürzt ausgedrückt, ist der zentrale Stolperstein, dass eine Menge sich nicht selbst als Element enthalten darf. Das würde zu Paradoxien führen. Genaueres bei *de.wikipedia.org/wiki/Russellsche_Antinomie*.
Siehe dazu auch *en.wikipedia.org/wiki/Zermelo-Fraenkel_set_theory*

Die QM erklärt zunächst die chemische Bindung (insbesondere die kovalente Bindung), den Aufbau der Moleküle und den Verlauf der chemischen Reaktionen.[8] Für die Physikalische Chemie im Besonderen ist die QM an zwei Stellen wichtig:

- Die QM stellt die Thermodynamik vom Kopf auf die Füße insofern, als sie zu einer absoluten Definition der Entropie führt[9] und als sie einen einfachen Weg aufzeigt, aus einem Term-Schema die Freie Energie zu errechnen (Abschnitte 6 und 19.4).
- Die QM beschreibt einen Zufall, den es so nur in der QM gibt.[10] Der Zufall in der QM hat seine Wurzeln darin, dass man die sogenannten „Verschränkungen" zwischen verschiedenen Partikeln ignoriert (Abschnitte 18.4). Der Zufall ist von übergreifender Bedeutung für die Physikalische Chemie, weil er das thermodynamische Gleichgewicht herbeiführt.

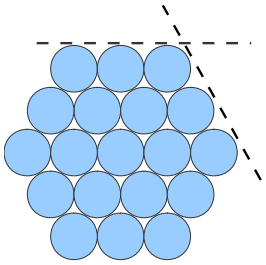


**Abb. 1.1**
Eine regelmäßige Packung von Partikeln kann ihre Oberflächen-Energie minimieren, wenn die Oberflächen parallel zu den Kristall-Ebenen liegen. Dies erkannte Demokrit und betrachte es als experimentelle Evidenz für die Atomhypothese.

Am Anfang der QM steht oft – auch hier – der sogenannte Welle-Teilchen-Dualismus. Dieses Wort ist insofern nicht sehr glücklich gewählt, als die Konstituenten der Materie Wellen sind, nicht Teilchen. Die wesentliche Eigenschaft von Wellen ist die Fähigkeit zur Interferenz. An bestimmten Orten kann gelten „Licht + Licht ⇒ Dunkelheit" oder auch $\psi_A + \psi_B = 0$ mit $\psi_A$ und $\psi_B$ beide $\neq 0$. Warum die Interferenz bisweilen schwer zu beobachten ist, wird in Abschnitt 9.3 besprochen. Das Integral über die Amplituden der Wellen kann aber nur diskrete Werte annehmen, denn die Wellen sind „quantisiert". Für Elektronen (allgemeiner: für Partikel mit halbzahligem Spin) kann dieses Integral nur zwei Werte (0 oder 1) annehmen. Der betreffende Zustand ist mit maximal einem Elektron besetzt – oder eben nicht. Es gibt in diesem Sinne keine halben Elektronen, genauso wie es keine halben Atome gibt. Für Licht (Licht hat Spin 1) kann der betreffende Zustand (die „optische Mode") auch $10^{14}$-fach oder $(10^{14} + 1)$-fach besetzt sein. Es gibt keine halben „Photonen", aber für das Licht sind die Besetzungszahlen oft hoch. Die Quantisierung (der diskrete Sprung zwischen $10^{14}$ Photonen und $10^{14} + 1$ Photonen) ist dann weniger offensichtlich als für Elektronen. Nochmals: Die Konstituenten der Materie sind Wellen – wenn auch quantisiert.

## 2 Quantisierung

### *2.1 Die Atomhypothese*

Wir machen einen kleinen Umweg und zitieren aus dem Vorwort der berühmten „Feynman Lectures on Physics".[11] Feynman diskutiert ein hypothetisches Szenario, in dem das gesamte Wissen der Menschheit ausgelöscht werde. Es sei uns erlaubt, der Nachwelt einen einzigen Satz mit auf den Weg geben. Was wäre dieser Satz? Feynman sagt: "*I believe it is the atomic hypothesis (or the atomic fact, or whatever you wish to call it) that all things are made of atoms - little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another*." Feynmans Bescheidenheit war nicht ganz so ausgeprägt wie sein Verständnis der Physik, aber an dieser Stelle hätte er seinen Narzissmus freudiger ausleben können, als er es tat. Er hatte den Nobelpreis

---

[8] *I. Fleming, Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen.* Fleming bemüht nur wenig formale Theorie.

[9] Es gilt $S = -k_B\Sigma(p_i \ln p_i)$. Der Index $i$ bezeichnet die diskreten Mikrozustände, $p$ ist die jeweilige Wahrscheinlichkeit (Abschnitt 18.2). Diese absolute Definition ist zu unterscheiden von der differentiellen Definition in der chemischen Thermodynamik ($dS := \delta Q/T$ mit $Q$ der Wärmemenge und $T$ der Temperatur).

[10] Zufall per se gibt es auch in der klassischen Mechanik, Abschnitt 18.1.

[11] R.P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands: The Feynman Lectures on Physics, Addison-Wesley 1970, Online: www.feynmanlectures.caltech.edu.

für eine besonders elegante Formulierung der Quantenmechanik bekommen. (Er hat ein lesenswertes Buch über die Quantenelektrodynamik geschrieben.[12]) Danach hat er grundlegende Beiträge zur Elementarteilchen-Physik geleistet. Diese Beiträge lässt er hier außen vor. Wobei: Genau genommen nimmt die Atomhypothese die QM vorweg. Dieser Satz macht schon deutlich, wo Feynmans Herz schlägt.[13] Aber sehen wir den Satz in seiner Gesamtheit: Das Zentrum der Natur sind für Feynman die Atome, die chaotische Bewegung, und die Wechselwirkungen zwischen Atomen. Hätte Feynman „Moleküle" statt „Atome" gesagt, dann hätte dieser Satz recht präzise die Physikalische Chemie umschrieben.

Wir vollziehen an dieser Stelle die Atomhypothese nach und formulieren eine Begründung, die Demokrit seinerzeit so nicht formulieren konnte, die aber trotzdem seiner Argumentation nahe kommt. Man sagt Demokrit zwei verschiedene Gedankengänge nach, als er behauptete, die Materie bestehe aus etwas Unteilbarem. Der erste war die Gestalt der Kristalle (Abb. 1.1). Man kann die Form der Kristalle erklären, wenn man sie als eine Packung von diskreten Bausteinen betrachtet. Der zweite Grund war etwas tiefsinniger. Demokrit lehnte die Vorstellung ab, dass man in alle Ewigkeit fortfahren könne, Materie zu zerteilen. Dahinter steckt eine Skepsis gegen über dem Begriff der Unendlichkeit.[14] Dieses Argument präzisieren wir im Folgenden im Lichte der Thermodynamik. Wir benutzen dabei die Boltzmann-Verteilung. Man beweist in der statistischem Mechanik die Boltzmann-Verteilung mit der QM, aber man kann sie auch im Rahmen der klassischen Physik beweisen.[15] Trotzdem bleibt natürlich ein Zirkelschluss, weil ja auch die klassische Physik ganz weitgehend auf der Atomhypothese ruht, welche wir gleich ihrerseits mit der klassischen Physik plausibel machen. Wir stellen das Argument trotzdem dar.

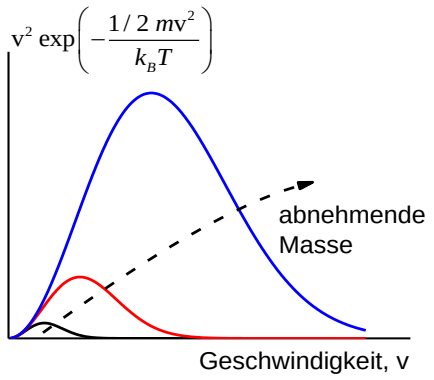



**Abb. 2.1**
Der Exponential-Term in der Maxwell-Verteilung bewirkt, dass diese bei hohen Geschwindigkeiten zu null abfällt und dass deshalb das Integral über alle Geschwindigkeiten von 0 bis ∞ endlich ist. Wenn die Masse der Partikel immer kleiner wird, wird der Anteil der schnellen Partikel immer größer. Im Grenzfall von $m \to 0$ divergiert das Integral. Das Integral muss aber endlich sein.

Man betrachte die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Molekül in einem Gas eine Geschwindigkeit (einen Betrag derselben) zwischen v und v + dv habe. dv ist die Breite eines kleinen Intervalls auf der Geschwindigkeitsachse. Die Wahrscheinlichkeitsdichte ρ(v) ist gegeben durch die Maxwell-Verteilung (Abb. 2.1):

Glg. 2.1

$$\rho(v) = \frac{1}{Z} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2/2}{k_B T}\right)$$

[12] R.P. Feynman, S. Summerer (Übersetzer): Über QED: Die seltsame Theorie des Lichts und der Materie, Piper 1992.

[13] Feynman fand die QM übrigens rätselhaft. Warum ist nicht ganz klar. Feynman wird so zitiert: „*There was a time when the newspapers said that only twelve men understood the theory of relativity. I do not believe there ever was such a time. There might have been a time when only one man did, because he was the only guy who caught on, before he wrote his paper. But after people read the paper a lot of people understood the theory of relativity in some way or other, certainly more than twelve. On the other hand, I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics.*" (R.P. Feynman, The Messenger Lectures, 1964, MIT)

[14] Wenn in einer Rechnung eine Unendlichkeit auftritt, ist eine Paradoxie meist nicht weit. Es gibt hier einen Zusammenhang mit der Division durch Null („1/0 = ∞, 2/0 = ∞, ∞ = ∞ ⇒ 1 = 2")

[15] P.W. Atkins, J. de Paula: *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH 2006, Zusatzinformation 16.1.

Der Faktor $Z$ im Nenner (die „Normierungskonstante“) bewirkt, dass das Integral von $\rho(v)$ über alle Geschwindigkeiten (Integrationsgrenzen 0 und $\infty$) den Wert 1 ergibt.[16] Der Exponentialterm ganz rechts heißt auch Boltzmann-Faktor. Im Zähler des Exponenten steht die kinetische Energie, im Nenner das Produkt aus der Boltzmann-Konstante $k_B$ und Temperatur $T$. $m$ ist die Masse des Moleküls. Der Vorfaktor $4\pi v^2$ resultiert daher, dass die Moleküle in alle drei Raumrichtungen fliegen können. Bei gegebenem Betrag der Geschwindigkeit liegen die Spitzen der zugehörigen Geschwindigkeitsvektoren auf einer Kugel mit dem Radius $4\pi v^2$. Deshalb treten hohe Geschwindigkeiten häufiger auf, als das bei Bewegung in nur einer Dimension der Fall wäre. Das folgende Argument hängt von diesem Vorfaktor nicht ab; es hätte auch in einer Dimension Gültigkeit.

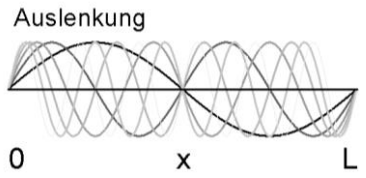



**Abb. 2.2**
Die Schwingung einer Saite kann man nach den Moden zerlegen. Hier dargestellt sind die ersten sechs Moden für den Zeitpunkt $t = 0$. Jede Mode schwingt mit ihrer eigenen Frequenz.

Wenn wir in alle Ewigkeit fortfahren würden, Partikel in ihre Hälften zu zerteilen, würde die Masse im Zähler des Exponentialterms immer kleiner. Der Nenner im Exponenten hängt aber nicht von der Masse ab. Nachdem die Maxwell-Verteilung weiter Gültigkeit hat, bleibt die kinetische Energie der Partikel von der Größenordnung $k_BT$, egal wie klein die Partikel auch seien. Die Partikel-Bruchstücke würden immer schneller, in dem Maße, indem wir sie weiter zerteilen.[17] (Kleine Gas-Moleküle diffundieren in der Tat schneller als große Gas-Moleküle. Sie leiten deshalb die Wärme besser. Auf diesem Prinzip beruht ein einfacher Sensor für Wasserstoff-Gas.) Wenn wir nun unendlich mit dem Zerteilen fortfahren, konvergiert der Boltzmann-Faktor gegen den Wert $\exp(0) = 1$. Das Integral $\int\rho(v)dv$ von 0 bis $\infty$, aus dem man die Normierungskonstante errechnet, wird dann unendlich.

Das darf aber nicht sein.[18] Das Integral über eine Wahrscheinlichkeitsverteilung muss immer den Wert 1 ergeben. *Wenn* das Integral über eine Wahrscheinlichkeitsverteilung endlich ist, sorgt die Normierungskonstante $Z$ im Nenner stets dafür, dass das Integral in der Tat auch den Wert 1 hat. Wenn jedoch das Integral von 0 bis $\infty$ nicht konvergiert, kann man auch die Normierungskonstante nicht errechnen. Dies tritt ein, wenn der Boltzmann-Faktor zu 1 wird, denn das Integral von $4\pi v^2$ über das Intervall von 0 bis $\infty$ ist unendlich. Diese Paradoxie kann nur umgangen werden, wenn der Prozess der Zerteilung irgendwann (nämlich bei den Atomen) ein Ende hat. Dieses Argument hat historisch eine gewisse Rolle gespielt, als Maxwell aus der nach ihm benannten Verteilung das ideale Gasgesetz ableiten konnte. Nach dem die Maxwell-Verteilung auf der Atomhypothese ruht, stützte diese Herleitung die Atomhypothese zu einem Zeitpunkt, als sie noch nicht allgemein akzeptiert war.

---

[16] Der Wert von $Z$ ist $(\pi/2)^{1/2}\ (k_BT/m)^{3/2}$.

[17] Aus heutiger Sicht könnte man einwenden, dass die Teilchen nicht schneller fliegen können als das Licht. Bei hohen Geschwindigkeiten muss man sie relativistisch behandeln. Man ersetzt die Geschwindigkeit v durch den Impuls $p$ und man ersetzt die Relation $E = ½\ mv^2$ durch die entsprechende relativistische Relation. Die letztere ist gegeben als $E = (m^2c^4 + c^2p^2)^{1/2}$.

[18] Man mag an dieser Stelle über den Unterschied zwischen einer „verschwindenden Masse“ und einer „infinitesimal kleinen Masse“ nachdenken. Mit „infinitesimalen“ Größen sind meistens *Folgen* von Größen (im mathematischen Sinn) gemeint, die kleiner werden als jede andere, fest vorgegebene Größe derselben Dimension. Um bei der Maxwell-Verteilung zu bleiben: Betrachte eine (gedankliche) Folge von Partikeln, deren Masse gegen null strebt. Der Grenzwert dieser Folge ist das masselose Teilchen. Für alle Mitglieder der Folge ist die Maxwell-Verteilung normierbar, für den Grenzwert aber nicht. Mathematisch ausgedrückt: Die Menge der normierbaren Funktionen ist nicht „kompakt“. Der Grenzwert dieser Folge von Maxwell-Verteilungen ist nicht normierbar, obwohl alle Elemente es sind.
Atome sind keine Folgen im mathematischen Sinn. Der Wert der Masse eines Atoms muss einen festen Wert annehmen, man kann ihm keine Folge von Werten zuweisen. Deshalb kann auch ein Atom nicht „infinitesimal leicht“ sein.

## 2.2 *Quantisierung von Schall und Licht*

Das Argument, welches uns gerade zu Atomen geführt hat, wenden wir im Folgenden – leicht verändert – auf Wellen an. Wir werden als Beispiel die akustische Schallwelle bemühen. Hier ist es konkret die transversale akustische Schwingung einer eingespannten Saite. Wir könnten auch die elektromagnetische Welle diskutieren, aber dann müssten wir die vektorielle Natur des elektrischen und des magnetischen Feldes beachten. Das macht die Gleichungen komplizierter, ohne dass sich ein Gewinn für die Betrachtung der Grundlagen ergäbe.

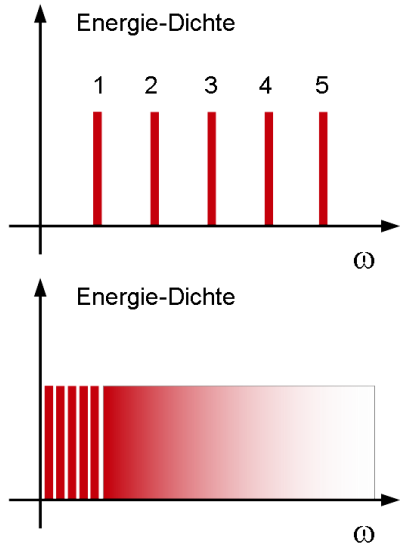



**Abb. 2.3**
Wenn jede Mode im zeitlichen Mittel mit der thermischen Energie $k_BT$ angeregt ist, ist die Energie-Dichte als Funktion der Frequenz eine Horizontale. Integration über die Frequenz von 0 bis ∞ führt zu einer unendlichen Gesamtenergie.

Wir betrachten die Schwingung einer Saite mit der Länge $L$. Die Auslenkung der Saite $u(x,t)$ kann man stets Fourier-zerlegen in die sogenannten *Moden* (Abb. 2.2). Eine Mode ist eine Form der Bewegung, bei der erstens die Abhängigkeiten von Raum und Zeit als ein Produkt auftreten, und bei der zweitens der Zeitanteil der Bewegung von der Form $\cos(i\omega t + \varphi)$ ist.[19] $\omega$ ist die Frequenz der betreffenden Mode. Moden sind von zentraler Bedeutung bei der Beschreibung von Schwingungen. Auch die Orbitale in der Chemie werden wir als Moden auffassen. Wie in Kapitel 4.7 gezeigt, ist der Raumanteil einer Mode auf einer Saite, wenn die Bewegung der klassischen Schwingungsgleichung folgt, von der Form $\sin(kx)$ mit $k = 2\pi/\lambda$ dem Wellenvektor und $\lambda$ der Wellenlänge. Nachdem die Saite an den Enden eingespannt ist, müssen die stehenden Wellen an den Enden (bei $x = 0$ und $x = L$) Knoten aufweisen. Die Länge der Saite $L$ ist also ein Vielfaches der halben Wellenlänge und wir können die Auslenkung einer jeden Mode $u_m(x,t)$ schreiben als

Glg. 2.2

$$u_m(x,t) = u_0 \sin(k_m x)\cos(\omega_m t + \varphi) = u_0 \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right)\cos(\omega_m t + \varphi)$$

$m$ ist hier der Moden-Index. $m - 1$ ist die Anzahl der Knoten der stehenden Welle. $u_0$ ist die Amplitude der Welle. $\varphi$ ist eine Phase. Aufgrund der Randbedingungen bei $x = 0$ und $x = L$ können $k_m$ und $\omega_m$ nur bestimmte Werte annehmen. $k_m$ ist das $m$-fache von $\pi/L$. Mit der Schallgeschwindigkeit $c$ ergibt sich die Frequenz der Mode $m$ als

Glg. 2.3

$$\omega_m = ck_m = m\frac{c\pi}{L}$$

An dieser Stelle kommt erneut die Thermodynamik und insbesondere der Gleichverteilungs-Satz (auch: „Äquipartitionstheorem“) ins Spiel. *Gemäß des Gleichverteilungs-Satzes ist jede Mode im zeitlichen Mittel mit der Energie $k_BT$ angeregt.* (Achtung: Wir folgen hier der klassischen Argumentation. In der

[19] Die Faktorisierung muss für Real- und Imaginärteil separat gelten. Die propagierende Welle aus Glg. 4.6 ist keine Mode, weil der Realteil von $\exp(i(\omega t - kx))$, gegeben als $\cos(\omega t - kx)$, nicht als Produkt geschrieben werden kann.
In der QM wird der Zeitanteil meist als $\exp(-i\omega t)$ (statt $\exp(i\omega t)$) geschrieben. Das ist eine Konventionsfrage. Der Vorzeichenwechsel im Exponenten zieht weitere Vorzeichenwechsel an verschiedenen anderen Stellen nach sich.

QM ist das nicht immer der Fall.) Wenn der Gleichverteilungs-Satz gilt und wenn weiterhin die Anzahl der Moden unendlich ist, dann ist auch die thermische Energie der Saite unendlich. In Abb. 2.3 wird dieser Sachverhalt in Integralform illustriert. Der Abstand zwischen zwei Moden auf der Frequenz-Skala ist $c\pi/L$, also unabhängig von der Frequenz. Die Dichte der Moden aufgetragen gegen $\omega$ ist konstant. Wenn man versucht, diese Dichte über $\omega$ von 0 bis $\infty$ zu integrieren, erhält man ein divergierendes Integral. Der Gleichverteilungs-Satz sagt dann vorher, dass die thermische Energie der Saite unendlich ist. Das darf nicht sein.

Es wird sich später herausstellen, dass der Gleichverteilungs-Satz auf die Moden mit hohen Indizes nicht angewandt werden darf. Wir gehen zunächst einen Umweg und postulieren, dass die Anzahl der Moden endlich sei. Was die Akustik betrifft, ist das sogar korrekt (führt aber in die Irre). Akustische Wellen mit einer Wellenlänge von weniger als dem doppelten Atomabstand sind nicht sinnvoll definiert. Der Sachverhalt ist in Abb. 2.4 illustriert. Die rot gestrichelte Linie ist äquivalent zu der durchgezogenen schwarzen Linie, denn sie führt zu derselben Bewegung der Atome. Damit gibt es diese Mode nicht.[20] Damit ist die unendliche thermische Energie abgewendet.

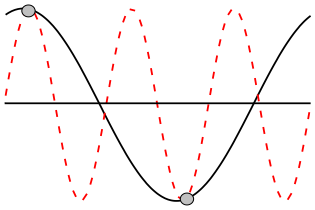


**Abb. 2.4**
Eine akustische Welle in einem Kristall kann keine Wellenlänge kürzer als der zweifache Abstand der Kristall-Ebenen haben. Wenn man ein solches Verzerrungsfeld darstellt, gibt es stets ein äquivalentes Verzerrungsfeld mit längerer Wellenlänge (schwarze durchgezogene Linie), welches zu genau derselben Bewegungen der Atome führt, wie das ursprüngliche Verzerrungsfeld (rot gestrichelt).

Dieses Argument ist nicht falsch, aber es beschreibt die Situation nicht in Gänze. Um das einzusehen, betrachte man die analoge optische Situation, den Laser. Der zentrale Teil des Lasers ist ein optischer Resonator (eine Laser-Kavität). An den beiden Enden hat die Kavität Spiegel, welche nahezu perfekt sind. Sie sind nur nahezu perfekt, weil erstens einer der beiden Spiegel zur Auskoppelung der Strahlung eine kleine Rest-Transmission hat (hier unwesentlich), und weil zweitens auch sehr gute Spiegel immer ein wenig Licht absorbieren. Die Spiegel sind leicht konkav, so dass der Strahl immer im Resonator verbleibt. Würden planare Spiegel verwendet, würde sich der Strahl im Laufe vieler Umläufe aufweiten und schließlich die Kavität seitlich überstrahlen, was aber nicht geschieht. Wir dürfen die transversale Feldverteilung vernachlässigen und so tun, als sei das Problem eindimensional. Die Situation ist (wenn man von dem Laser-Medium absieht, welches die optische Verstärkung herbeiführt) völlig analog der schwingenden Saite.

Jetzt können drei verschiedene Fälle eintreten, die alle von Bedeutung sind. Es kann sein, dass ein kurzer Lichtpuls zwischen den Spiegeln hin und herläuft (Abschnitt 4.10). Diese Pulse sind keine Moden im Sinne von Glg. 2.2; es sind propagierende (keine stehenden) Wellen. Es könnte weiterhin sein, dass in der Kavität eine einzige Mode (eine stehende Welle) schwingt. Das ist der single-mode Laser. Um wirklich zu garantieren, dass nur eine einzige Mode schwingt (mit z.B. genau 2 000 000 Knoten und nicht etwa 2 000 001) muss man Aufwand treiben, aber das kann man tun. Hier interessiert eine dritte Situation: Man kann das Lasermedium aus der Kavität entfernen. Man möchte meinen, es herrsche nun Dunkelheit, aber das ist nicht so, weil die Spiegel nicht perfekt sind. Weil sie Licht absorbieren, emittieren sie auch Licht. Sie emittieren Wärmestrahlung und um dieses Strahlungsfeld geht es im Folgenden.

---

[20] Man kennt einen ähnlichen Sachverhalt vom Dulong-Petit-Gesetz. Die Anzahl der Schwingungsmoden eines Festköpers mit $N$ Atomen ist $3N$ (und damit kleiner als unendlich). Deshalb ist (im Hochtemperatur-Grenzfall) die molare spezifische Wärmekapazität gegeben als $3 \times 2 \times R/2 = 3R$. Der Faktor 2 im Zähler resultiert daher, dass eine Molekülschwingung sowohl potentielle als auch kinetische Energie enthält. Der Faktor 2 im Nenner resultiert aus dem Gleichverteilungs-Satz ($<\varepsilon_{th}> = 1/2\ k_B T\ f$ mit $f$ der Anzahl der Freiheitsgrade).

Nachdem die Spiegel ständig Strahlung absorbieren und emittieren, steht das Strahlungsfeld in einem thermischen Gleichgewicht mit den Spiegeln, *und deshalb sollte der Gleichverteilungs-Satz auch auf das Strahlungsfeld Anwendung finden*. Man kann dem Strahlungsfeld eine Temperatur zuweisen und sich fragen, was der Energie-Inhalt des Strahlungsfeldes bei einer gegebenen Temperatur sei. Wir modifizieren jetzt das Modell leicht, um den Anschluss an die Literatur zu erreichen. Erstens tauschen wir die guten Spiegel gegen ganz außerordentlich schlechte Spiegel aus, z.B. aus Graphit. Wichtig ist, dass die Oberflächen bei allen Farben das Licht gut absorbieren und remittieren. Dies sind im Wesentlichen schwarze Oberflächen. Wenn wir schwarze Oberflächen verwenden, stellt sich das thermische Gleichgewicht zwischen dem Strahlungsfeld und den Spiegeln besonders zuverlässig ein. Zweitens weichen wir von der Eindimensionalität ab und betrachten einen dreidimensionalen Hohlkörper statt einer Laser-Kavität. Dieser Hohlkörper heißt „Schwarzer Körper"; die Strahlung heißt „Schwarzkörper-Strahlung". Genau genommen heißt alle Strahlung Schwarzkörper-Strahlung, die sich in einem thermischen Gleichgewicht mit sich selbst und mit einer Umgebung befindet. Auch die Strahlung der Sonne kommt der Schwarzkörper-Strahlung recht nahe, obwohl die Sonne gemeinhin nicht als ein „schwarzer" Körper empfunden wird. Die Strahlung einer Glühwendel ist ebenfalls thermische Strahlung in diesem Sinne. Die Natrium-Dampflampe dagegen emittiert Linienstrahlung. Auch die Leuchtdiode emittiert nicht-thermisches Licht.

Für das folgende Argument sind weder die schwarzen Oberflächen noch die Ausweitung auf drei Dimensionen von Bedeutung. Wenn wir dem Argument folgen, welches wir im Zusammenhang mit der schwingenden Saite erarbeitet haben, muss entweder die Anzahl der denkbaren Moden in der Kavität endlich sein (muss es also ein minimale Wellenlänge geben) oder es darf der Gleichverteilungs-Satz nicht auf dieses Problem anwendbar sein. Gemäß Gleichverteilungs-Satz wäre jede optische Mode im zeitlichen Mittel mit der Energie $k_B T$ angeregt. Wenn es unendlich viele Moden gäbe und wenn diese Moden alle thermisch angeregt wären, dann wäre auch die thermische Energie des Strahlungsfeldes unendlich.

Um den Gleichverteilungs-Satz zu retten, müssten wir an dieser Stelle postulieren, dass der Raum eine granulare Struktur habe so wie der Kristall. Es müsste eine bestimmte minimale Länge geben und es müsste sinnlos sein, von Wellenlängen zu reden, die kürzer sind als diese Länge. Von einer solchen granularen Struktur ist aber nichts bekannt, zumindest nicht bei den räumlichen Skalen, bei denen die Unterschiede zwischen der Vorhersage des Gleichverteilungs-Satzes und der experimentell beobachteten Schwarzkörper-Strahlung offenbar werden.[21] Auch die experimentell gefundenen Spektren stützen eine solche Hypothese nicht, insofern, als die Wellenlänge, bei der das Rayleigh-Jeans-Gesetz (s.u.) seine Gültigkeit verliert, mit steigender Temperatur kleiner wird. Wenn man die Diskrepanz zwischen dem Experiment einerseits und dem Gleichverteilungssatz andererseits auf eine Granularität des Raums zurückführen wollte, müsste man die Größe der Elementarzelle als Temperatur-abhängig postulieren.

Im Lichte der konzeptionellen Schwierigkeiten mit der Anwendung der Thermodynamik auf die Schwarzkörper-Strahlung könnte man sagen: „Dieser Weg ist nicht aussichtsreich. Man kann die Thermodynamik nicht auf optische Probleme anwenden." Damit tut man sich aber andererseits schwer, weil die Thermodynamik den langwelligen (will sagen: den niederfrequenten) Teil der Schwarzkörperstrahlung ganz ausgezeichnet beschreibt. Im langwelligen Bereich trägt die Vorhersage der Thermodynamik den Namen „Rayleigh-Jeans-Gesetz". Das Rayleigh-Jeans-Gesetz stimmt mit dem Experiment überein. Abb. 2.5

[21] Eine granulare Struktur des Raums auf einer Skala von etwa $10^{-35}$ m wird im Rahmen Quantengravitation postuliert. Eine solche granulare Struktur könnte grundsätzlich die unendliche Energie eines thermischen Strahlungsfeldes vermeiden, aber sie kann das experimentell beobachtete Spektrum der Schwarzkörper-Strahlung nicht erklären.

zeigt die Schwarzkörper-Strahlung gemäß der Planck'schen Strahlungsformel[22] aufgetragen gegen die Frequenz. In der doppelt-logarithmischen Darstellung (dem „Log-Log Plot") sieht man bei kleinen Frequenzen eine Gerade mit der Steigung 2, entsprechend einer quadratischen Abhängigkeit der Leistungsdichte von der Frequenz. Genau diese Abhängigkeit wird bei der thermodynamischen Behandlung des Problems in drei Dimensionen vorhergesagt. Dass die Leistungsdichte der Schwarzkörper-Strahlung wie $\nu^2$ skaliert, hat eine ähnliche Ursache wie der Faktor $\nu^2$ in der Maxwell-Verteilung.[23] Für eine Welle mit dem Wellenvektor $k$ skaliert die Anzahl der Möglichkeiten, diesen im Raum anzuordnen, wie $4\pi|k|^2$. $4\pi|k|^2$ ist die Oberfläche einer Kugel „im k-Raum". $|k|$ ist proportional zu $\nu$ und die spektrale Leistungsdichte skaliert deshalb wie $\nu^2$.[24]

Zu Zeiten von Max Planck wurde die thermische Strahlung oft anhand des Sonnenlichts diskutiert. Das Sonnenlicht hat eine Strahlungstemperatur von 5800 K. Das Maximum der Leistungsdichte liegt im sichtbaren Bereich und der Infrarot-Bereich kann als langwellig im Sinne des Rayleigh-Jeans-Gesetzes gelten. Im IR gilt dann das Rayleigh-Jeans-Gesetz. Das Rayleigh-Jeans-Gesetz versagt im UV-Bereich und im Kurzwelligen jenseits des UVs. Das Versagen des Rayleigh-Jeans-Gesetzes führt daher den Namen „UV-Katastrophe".[25]

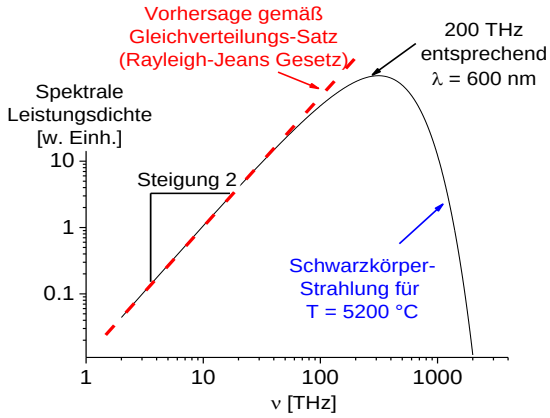



**Abb. 2.5**
Die Leistungsdichte der Schwarzkörper-Strahlung gemäß der Planck'schen Strahlungs-Formel.
Bei kleinen Frequenzen skaliert die Leistungsdichte wie $\nu^2$, wie von der Thermodynamik gefordert. Auch die Vorfaktoren stimmen zwischen Experiment und thermodynamisch begründeter Vorhersage überein.

Max Planck konnte das Schwarzkörper-Spektrum erklären (und die UV-Katastrophe abwenden), indem er die Atomhypothese auf das Licht anwandte. Wie wir in Abschnitt 4 sehen werden, tritt Licht nie als eine echte ebene Welle auf. Es handelt sich immer um Wellenpakete mit einer endlichen räumlichen Ausdehnung. Gemäß Planck ist die Energie, die in einem solchen Wellenpaket enthalten ist, ein Vielfaches von $h\nu$:

$$E = nh\nu \qquad \text{Glg. 2.4}$$

$n$ ist eine natürliche Zahl. $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js ist das Planck'sche Wirkungsquantum. Man sagt, die betreffende Welle sei mit $n$ „Photonen" besetzt. Das Photon ist das optische Analogon zum Atom.

---

[22] de.wikipedia.org/wiki/Planckssches_Strahlungsgesetz

[23] Wir schreiben das $\nu$ (vau) für die Geschwindigkeit nicht kursiv, um eine Verwechslung mit dem griechischen $\nu$ (nu) für die Frequenz zu vermeiden.

[24] Die spektrale Leistungsdichte wird oft gegen die Wellenlänge $\lambda$ aufgetragen statt gegen die Frequenz wie in Abb. 2.5. Dann skaliert die Leistungsdichte im langwelligen Bereich (dem „Rayleigh-Jeans-Bereich") mit $\lambda^{-4}$ und nicht mit $\lambda^{-2}$, wie man vielleicht meinen könnte. Das liegt daran, dass die Leistung in einem gegeben Intervall ($d\nu$ oder $d\lambda$) gleich bleiben muss, wenn man von $\nu$ auf $\lambda$ umrechnet. Sei die spektrale Leistungsdichte als Funktion von $\lambda$ mit $\tilde{\rho}(\lambda)$ bezeichnet. Dann gilt $\rho(\nu)d\nu = \tilde{\rho}(\lambda)d\lambda = \tilde{\rho}(\lambda)\, d\lambda/d\nu\, d\nu$. Im letzten Schritt wurde die Kettenregel angewandt. Weiterhin ist $d\lambda/d\nu = d/d\nu\,(c/\nu) = -c/\nu^2 = -\lambda^2/c$. Aus der Relation $\rho(\nu)d\nu = \tilde{\rho}(\lambda)d\lambda$ folgt $\tilde{\rho}(\lambda) = \rho(\nu)c/\lambda^2$. (Über den Vorzeichenwechsel gehen wir hinweg.)

[25] Wenn Sie im Laufe Ihrer Karriere einen neuen Effekt entdecken sollten, denken Sie beizeiten über einen guten Namen nach. „UV-Katastrophe" ist ein solcher guter Name. Die „UV-Katastrophe" ist weithin als eine solche bekannt. Ein „Versagen des Rayleigh-Jeans-Gesetzes bei kleinen Wellenlängen" hätte diesen Bekanntheitsgrad niemals erreichen können.

Eine Randbemerkung: Man sagt oft die Energie sei quantisiert. Diese Bezeichnungsweise ist etwas unscharf. Quantisiert ist ein Produkt aus Energie und inverser Frequenz. Das Produkt hat die Einheit Js. Diese selbe Dimension hat auch das Produkt von Ort und Impuls (Abschnitt 3). Beide Produkte haben die Bezeichnung „Wirkung“ (englisch: „action“). Daher der Name „*Wirkungs*quantum“.

Die Quantisierung der Strahlung zwingt die spektrale Leistungsdichte bei hohen ν gegen null in ganz ähnlicher Weise, wie die endliche Molekülmasse die Maxwell-Verteilung bei hohen Geschwindigkeiten gegen null gehen lässt. Der Gleichverteilungssatz gilt nur, solange $k_BT$ groß gegen alle Energie-Differenzen ist. Die relevante Energie-Differenz ist im Falle von Photonen $h\nu$. Solange $h\nu << k_BT$, sind alle optischen Moden mit vielen Photonen besetzt und die Thermodynamik kann angewandt werden. Sie führt uns zum Rayleigh-Jeans Gesetz und erzeugt eine beeindruckende Übereinstimmung mit dem Experiment. Wenn aber $h\nu$ groß gegen $k_BT$ wird, sind die betreffenden Moden nur mit geringer Wahrscheinlichkeit besetzt. Der Gleichverteilungs-Satz gilt dann nicht mehr. Im Grenzfall von unendlicher Frequenz fällt die Besetzungswahrscheinlichkeit exponentiell gegen null und die zeitlich gemittelte Energie in jeder Mode wird dann ebenfalls zu null.

Es sei auf zwei Unterschiede zwischen der Atomhypothese und der Quantisierung von Licht hingewiesen:

– Die Planck’sche Strahlungsformel (graphisch dargestellt in Abb. 2.5) hat nicht die exakt gleiche Form wie die Maxwell-Verteilung. Bei hohen Frequenzen kommt nicht ein Boltzmann-Faktor der Form $\exp(-h\nu/k_BT)$ zur Anwendung; der betreffende Term lautet stattdessen $1/(\exp(h\nu/k_BT) - 1)$. Licht unterliegt nicht der Maxwell-Verteilung sondern der sogenannten Bose-Einstein-Verteilung. Die Begründung für den Term $1/(\exp(h\nu/k_BT) - 1)$ aus der Original-Publikation von Planck aus dem Jahr 1900 gilt heute als inkorrekt. Die korrekte Begründung lieferte Einstein im Jahr 1916 in seiner Behandlung der stimulierten Emission.

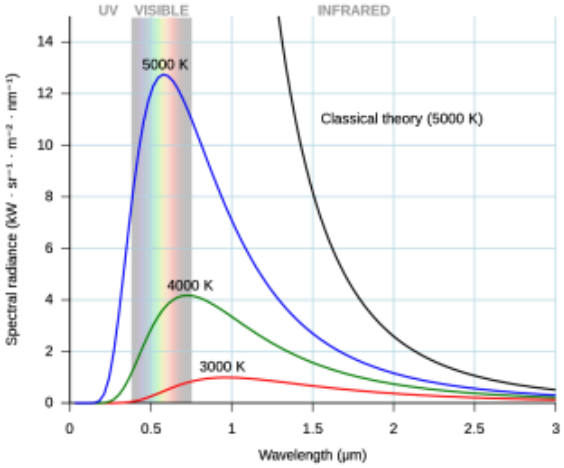



**Abb. 2.6**
Das Schwarzkörper-Spektrum in der gewöhnlich gewählten Darstellung (linear, gegen die Wellenlänge).
*en.wikipedia.org/wiki/Black-body_radiation*

– Bei Molekülen war nicht die Rede davon, dass ein „Molekül-Zustand“ mehr als einfach besetzt sein könne. Bei Photonen ist das durchaus der Fall. Die Zahl $n$ in Glg. 2.4 kann größer als 1 sein. Bei Laserlicht ist $n$ sehr viel größer als 1. Genau genommen können auch bei Atomen (und grundsätzlich selbst bei Molekülen) die betreffenden Zustände mehrfach besetzt sein (können sich mehrere Atome im selben Quanten-Zustand befinden). Das tritt aber nur für bestimmte Atome mit ganzzahligem Spin und nur bei extrem tiefen Temperaturen auf. Das Phänomen führt den Namen Bose-Einstein-Kondensation.

Wir kehren kurz zur schwingenden Saite (und zur Akustik im Allgemeinen) zurück. Auch akustische Wellen sind quantisiert. Die Anregungen heißen hier „Phononen“. Bei tiefen Temperaturen ist das Spektrum der Leistungsdichte von Phononen das gleiche wie das des Lichts. Bei höheren Temperaturen kommt der endliche Abstand zwischen Atomen ins Spiel und es ergeben sich Abweichungen zwischen den thermischen Spektren von Licht und von Schall. Bei ganz hohen Temperaturen ist schließlich die Quantisierung

der Schallenergie unbedeutend und es werden alle Moden mit der Energie $k_B T$ angeregt. Das ist der Geltungsbereich des sogenannten Dulong-Petit-Gesetzes.[26]

Übrigens traten später in der QED (der Version der QM, welche Erzeugung von Vernichtung von Partikeln zulässt) erneut Unendlichkeiten ähnlich der UV-Katastrophe auf. Unter bestimmten Bedingungen erzeugt die QED – wenn man nicht aufpasst – spontan unendlich viele Teilchen. Erst im Jahre 1971 wurde dieses Problem von K. Wilson (Nobelpreis 1982) im Rahmen der sogenannten „Renormierungsgruppen-Theorie" abschließend gelöst. Dies war der Schlussstein auf dem Gebäude der QM.

Zwei abschließende Bemerkungen:

- Es war bisher noch nicht von Interferenz die Rede. Wenn dem Licht in Glg. 2.4 „Teilchen-Eigenschaften" zugeschrieben wurde, dann beschränkt sich diese Aussage auf die Quantisierung. Licht bleibt eine Welle im dem Sinne, dass Licht zur Interferenz fähig ist. Moleküle sind es übrigens auch.
- Photonen spielten eine Schlüsselrolle bei der Entdeckung der QM aber der QM der Photonen im engeren Sinne werden wir im Folgenden aus dem Wege gehen. Das hängt damit zusammen, dass Photonen (im Gegensatz zu Elektronen in der Chemie) erzeugt und vernichtet werden können. Die Theorie, die solche Prozesse zulässt, führt den Namen Quantenelektrodynamik (QED). Die QED ist kein Hexenwerk, aber wir berichten nur Ergebnisse, keine Herleitungen.

<u>Merke</u>

- Klassische Wellenfelder haben unendliche thermische Energie, falls der Gleichverteilungs-Satz auf jede Mode angewandt wird und falls die Anzahl der Moden unendlich ist.
- Das Problem der unendlichen Energie wird durch die Quantisierung gelöst. Für Photonen und Phononen gilt die Relation $E = nh\nu$.
- Im langwelligen Teil der thermischen Strahlung *gilt* der Gleichverteilungs-Satz (ausgedrückt durch das Rayleigh-Jeans Gesetz).

[26] de.wikipedia.org/wiki/Dulong-Petit-Gesetz

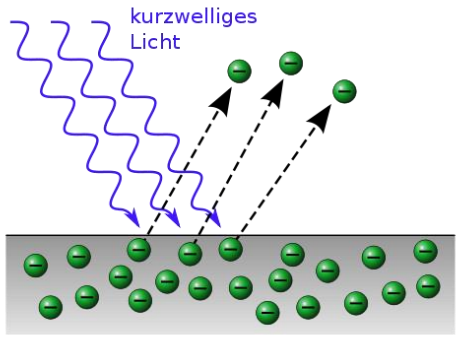



**Abb. 2.8**
Zum Photo-Effekt
*de.wikipedia.org/wiki/Photoelektrischer_Effekt*

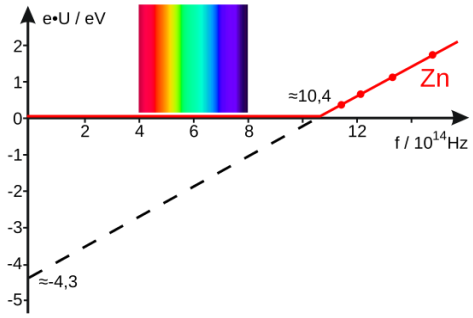



**Abb. 2.7**
Die kinetische Energie der Photoelektronen als Funktion der Frequenz. Der Achsenabschnitt ist die Austrittsarbeit (oft „ϕ“).
*de.wikipedia.org/wiki/Photoelektrischer_Effekt*

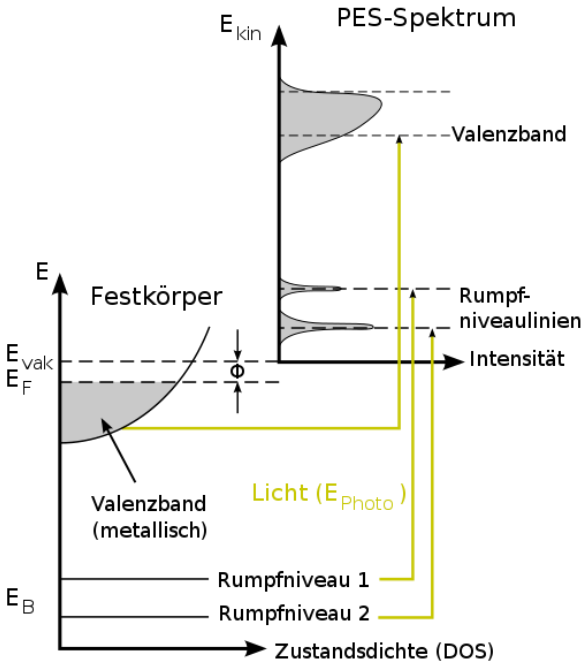



**Abb. 2.9**
Zu diskreten Zuständen und Bändern.
Die Rumpf-Elektronen sind stets lokalisiert und die betreffenden Energien bilden deshalb diskrete Niveaus. Im Bereich der Valenz-Elektronen bewirkt die Delokalisation das Entstehen von Bändern. Die rechte Seite skizziert die Photoelektronen-Spektroskopie.
*de.wikipedia.org/wiki/Photoelektronenspektroskopie.*

## *2.3 Der Photo-Effekt*

Wenn man eine Festkörper-Oberfläche im Vakuum beleuchtet, treten bisweilen Elektronen aus der Oberfläche aus. Diese kann man recht einfach detektieren und auch ihre kinetische Energie messen. Für die kinetische Energie findet man die Beziehung (Abb. 2.7)

Glg. 2.5

$$E_{kin} = h\nu - \phi$$

*hv* ist die Energie der Primär-Photonen. ϕ (die *Austrittsarbeit*) ist die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten elektronischen Energieniveau im Festkörper und der kleinsten Energie von Elektronen im Vakuum. Die Austrittsarbeit ist bei Metallen oft besonders niedrig. Deshalb wird der Photo-Effekt bisweilen Metallen zugeschrieben. Er tritt aber bei allen Materialien auf.

Gemäß Glg. 2.5 werden Elektronen nur dann aus dem Festkörper herausgelöst, wenn die Energie eines *einzelnen* Photons größer als die Austrittsarbeit ist. Infrarot-Licht mit sehr hoher Intensität führt nicht zur Emission von Elektronen, auch wenn die Energie-Dichte sehr hoch ist. (Nur bei extrem hohen Intensitäten kommt es zur sogenannten Zwei-Photonen-Absorption. Dieser Befund bleibt hier außen vor.) Der Photo-Effekt gilt weithin als ein Beweis für die Quantisierung des Lichts. Genau genommen ist er das aber nicht.

Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie hängt auch im Rahmen der klassischen Physik von der Frequenz ab. Man denke nur an alle Resonanz-Phänomene. Dass nur Licht mit einer bestimmten minimalen Frequenz Elektronen aus dem Festkörper austreten lässt, könnte man auch mit einer Frequenzabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie begründen. Man kommt der Sache schon näher, wenn man sich klar macht, dass ein Photomultiplier (Abb. 2.10) entweder klickt oder nicht klickt (oder 2 mal klickt, aber nicht 1.5 mal klickt). Das könnte man für eine Konsequenz der Tatsache halten, dass es ja schließlich keine halben Elektronen gibt. Man kann aber ähnliche Geräte bauen, bei denen die Absorption eines Photons einen kleinen Wärmepuls erzeugt. Das ist mühsam, aber möglich.[27] Auch dann treten diese Wärmepulse als diskrete Ereignisse auf – wenn man nur genau genug misst.[28]

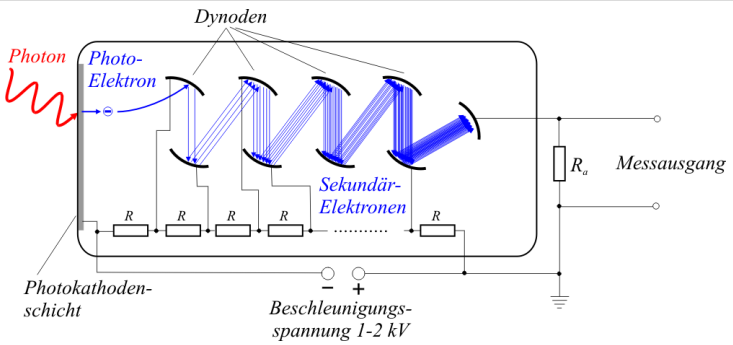



**Abb. 2.10**
Der Photomultiplier (PMT für „photomultiplier tube“) beruht auf dem Photo-Effekt.
*de.wikipedia.org/wiki/Photomultiplier*

Wenn die Energie des Photons entsprechend hoch ist, treten nicht nur die Elektronen mit minimaler Austrittsarbeit aus, sondern auch Elektronen aus tieferliegenden Niveaus (Abb. 2.9). Die kinetische Energie der Elektronen bildet dann ein Spektrum, aus welchem man auf die chemische Natur der Probe schließen kann. Dieser Sachverhalt führt uns zur Photoelektronen-Spektroskopie (Abschnitt 2.4).

### *2.4 Exkurs: Photoelektronen-Spektroskopie*

Die klassische Röntgen-Absorptions-Spektroskopie ist nicht weit verbreitet, weil man dafür eine durchstimmbare Röntgenquelle bräuchte. Das letztere ist grundsätzlich das Synchrotron.[29] Man würde die Probe durchstrahlen und die Transmission messen. Das kann man tun, aber es gibt mit der Photo-Elektronen Spektroskopie (PES) einen billigeren Zugang zu den Energie-Zuständen der Elektronen. Die Photoelektronen Spektroskopie beruht auf dem Photo-Effekt. Man löst mit einem eingestrahlten Photon Elektronen aus dem Material heraus und analysiert deren kinetische Energie. Die Differenz dieser Energie zur Energie des eingestrahlten Photons ist die Austrittsarbeit *dieses betreffenden Elektrons*. Man unterscheidet zwischen XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) und UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy). Die UPS spektroskopiert nicht die Rumpf-Elektronen, sondern die Valenz-Elektronen. Die Analyse ist deshalb komplizierter als bei der XPS.

Abb. 2.10 zeigt ein typisches XPS-Spektrum. Man sieht die charakteristischen Peaks, welche bestimmten Elementen zugeordnet sind. Der C1s-Peak (hervorgerufen vom 1s-Elektron des Kohlenstoffs) beispielsweise liegt bei 290 eV. Weil Elektronen geladen sind, ist ihre Ausdringtiefe im Bereich einiger

[27] wikipedia.org/wiki/EDELWEISS

[28] Wir berichten in Abschnitt 9.1, dass eine „Messung“ so in das System eingreift, dass sich das System nach der Messung in einem Eigenzustand befinden. Der Photomultiplier bringt den „Teilchenzahl-Operator“ zur Anwendung und dieser hat als Eigenwerte die natürlichen Zahlen einschließlich der Null.

[29] Man kann auch die Röntgen-Bremsstrahlung verwenden.

Nanometer. Daraus resultiert eine *Oberflächenspezifizität* (die aber für die Anwendung oft gar nicht wichtig ist). Weil die Austrittswahrscheinlichkeit vielen schlecht verstandenen Einflüssen unterliegt, kann man XPS-Spektren schlecht quantitativ in Bezug auf die relative Häufigkeit der Elemente auswerten.

Über die Anwesenheit eines Elements hinaus kann man bisweilen Aussagen über dessen Oxidationszustand treffen (Abb. 2.12). Wenn sich in der Nähe eines C-Atoms ein elektronegatives-Atom (z.B. Sauerstoff) befindet, zieht dieses Elektronendichte vom C-Atom ab. Die Elektronen in Molekülen schirmen wechselseitig das elektrische Feld des Kerns ab (Abb. 2.13). Dabei ist die Abschirmung vor allem von innen nach außen aktiv (Abschnitt 13.2). In erster Linie schirmt das 1s-Elektron das Feld am Ort der äußeren Elektronen (hier: der Elektronen in den bindenden $sp^3$-Orbitalen) ab. Es gibt aber auch eine Abschirmung in der anderen Richtung. Auch die bindenden Orbitale haben eine kleine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte am Kern und beeinflussen so die Energie des 1s-Elektrons. Wenn ein Nachbar-Atom die Elektronendichte der bindenden Orbitale am Ort des Kohlenstoff-Kerns senkt, steigt die die Austrittsarbeit der C1s Elektronen.

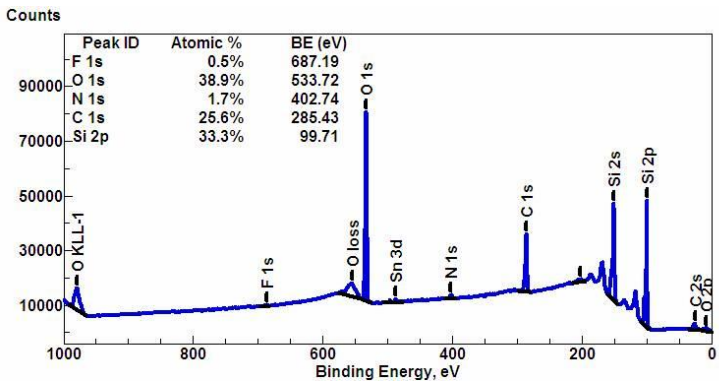



**Abb. 2.11**
Ein typisches XPS-Spektrum
Höhere Austrittsarbeit wird nach rechts aufgetragen, weil die primäre Messgröße die kinetische Energie der Elektronen (gegeben als $h\square - \square$) ist.
*en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy*

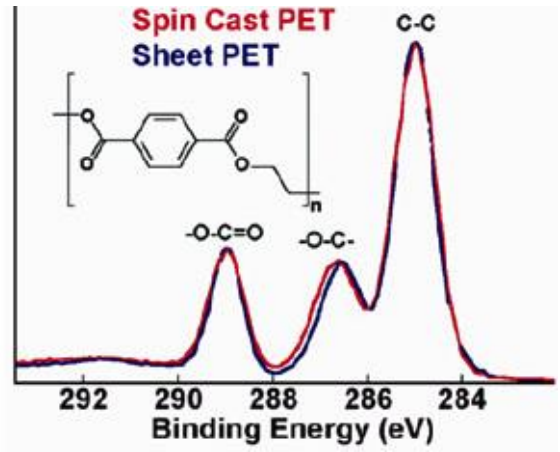



**Abb. 2.12**
Beim Kohlenstoff kann man aus der Position des XPS-Peaks auf den Oxidationszustand schließen.
*xpssimplified.com/elements/carbon.php*

Eine Warnung: Die Austrittsarbeit ist nicht immer strikt identisch mit der Energie des betreffenden Elektrons relativ zum Vakuum-Niveau. Das Elektron kann während des Austrittsvorgangs Energie an andere Elektronen abgeben. Diese Energie erscheint dann als Teil der Austritts-Arbeit. Es gibt hier *keine* Analogie zum Franck-Condon-Prinzip (Abschnitt 7.1). Die anderen Elektronen sind in ihrer Dynamik nicht langsamer als das austretende Elektron und können deshalb von diesem Elektron Energie aufnehmen. Man sieht einen solchen Übertrag in Abb. 2.12 links als flaches Maximum. Solche Linien heißen bisweilen „shake-up peaks“.

Es seien zwei weitere Kombinationen von Röntgenstrahlen und Elektronenstrahlen genannt:

- Mit dem Photoelektronen Emissions-Mikroskop (PEEM) erzeugt man vermittels des Photo-Effekts freie Elektronen und bildet diese mit einer Elektronenoptik[30] ab. Man erhält so ein Bild der Oberfläche mit einer Auflösung im Bereich von einigen 10 nm.
- Bisweilen wird mit einem Elektronenstrahl angeregt und Röntgenfluoreszenz zum Erhalt der chemischen Information genutzt. Diese Technik wird mit EDX abgekürzt. Der Elektronenstrahl könnte Teil eines Rasterelektronen-Mikroskops sein.

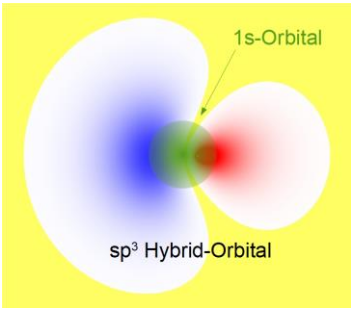



**Abb. 2.13**
Zur Abschirmung des Kernfelds am Ort des 1s-Orbitals durch die bindenden $sp^3$-Orbitale

Abschließend sie kurz die Technik der Röntgenfluoreszenz (XRF) erwähnt. Der Photoeffekt spielt hier keine Rolle. Es wird Röntenlicht zur Anregung und zur Detektion genutzt. Der zentrale Vorteil: Man benötigt kein Vakuum.

Merke

- Mit Photonen-Energien im Röntgen-Bereich (also mit der XPS) regt man Rumpf-Elektronen an. Die spektroskopische Information kann man günstig aus der kinetischen Energie der emittierten Elektronen erhalten.
- Die XPS detektiert vor allem das Vorhandensein bestimmter Elemente, bisweilen auch deren Oxidations-Zustand.
- Die XPS ist oberflächenspezifisch.
- XPS-Daten sind schwer zu quantifizieren.

[30] Eine „Elektronen-Optik“ ist ein Verteilung von elektrischen Feldern, die auf die Bahnen der Elektronen wie Linsen wirken. Diese Felder refokussieren alle Elektronen mit gleichem Ursprung auf einen Punkt in der Bild-Ebene.

## 3 Das Bohr'sche Atom-Modell

Im letzten Abschnitt wurde Quantisierung von Wellenfeldern eingeführt. Man könnte voranschreiten und den anderen Teil des Welle-Teilchen-Dualismus aufarbeiten: Die Wellennatur der Elektrons. Wir halten einen Moment inne und besprechen das Bohr-Modell. Im Rahmen des Bohr-Modells ist das Elektron (fälschlicherweise) ein Teilchen. Es wird eine spezielle Quantisierungsbedingung für die Bahn postuliert, die ganz enorm erfolgreich ist, obwohl das Bohr-Modell veraltet ist. Insbesondere kann es die chemische Bindung nicht erklären. Das Bohr-Modell ist aber dankbar für einige Abschätzungen von Größenordnungen und in dieser Rolle nach wie vor der Rede wert.

Im dem Vorläufer des Bohr-Modells, dem sogenannten „Planeten-Modell", umkreisen die Elektronen den Kern. Wir beschränken uns auf Kreisbahnen (lassen also Ellipsen nicht zu). Bohr verlangte, dass nur bestimme Radien erlaubt sein. Bohr hatte erkannt, dass das Integral des Impulses über den Weg der Kreisbahn dieselbe Dimension hat wie das Planck'sche Wirkungsquantum und postulierte, dass dieses Integral ebenfalls quantisiert sein solle mit dem Wirkungsquantum *h*:

Glg. 3.1

$$\int \vec{p} \cdot \mathrm{d}\vec{r} = nh$$

*n* ist hier eine Quantenzahl. Mit ganzzahligem *n* gibt es dann nur bestimmte, diskrete Radien – und damit nur bestimme, diskrete Energien $E_n$. Die Differenzen zwischen diesen Energien entsprechen den Frequenzen, die man in den Linienspektren beobachtet ($h\nu = E_n - E_m$). Das Bohr-Modell erklärt zunächst, *dass* es Linien-Spektren gibt. Es sagt weiterhin für das Wasserstoff-Atom die Wellenlängen der Linien korrekt vorher.

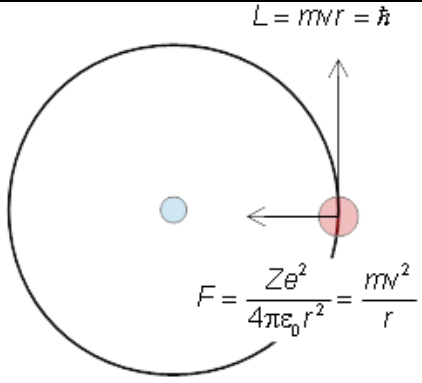



**Abb. 3.1**
Das Bohr-Modell postuliert, dass die Elektronen um den Kern kreisen, so wie die Planeten um die Sonne. Die Zentrifugalkraft und die Zentripetalkraft sind gleich groß. Abweichend vom Planetenmodell ist der Drehimpuls quantisiert in Einheiten von $\hbar$.

Linien-Spektren wurden schon im 19. Jahrhundert vielfach beobachtet. Balmer (1885) und Ritz (1908) entdeckten eine gewisse Systematik (letzterer das „Ritz'sche Kombinations-Prinzip", hier nicht vertieft). Bohr konnte zwar mit seinem Modell (im Jahr 1913) das Ritz'sche Kombinations-Prinzip reproduzieren, aber der Hintergrund dieses Modells ist rätselhaft. Warum sollten nur bestimmte Bahnen erlaubt sein? Dieses Problem wird erst durch die Wellenmechanik gelöst (welche das Bohr-Modell ersetzt). Elektronen sind keine kleinen Planeten auf Kreisbahnen, es sind stehende Wellen. Für stehende Wellen sind nur diskrete Moden erlaubt; das ist bekannt.

Zurück zu Glg. 3.1: Man merkt sich gerne, dass für Kreisbahnen (nur für Kreisbahnen) dieses Integral dem Drehimpuls multipliziert mit $2\pi$ entspricht.[31] Für die Kreisbahn ist der Drehimpuls gegeben als $\mu v r$. Beachten Sie: Wir benutzen die reduzierte Masse (statt der Masse des Elektrons, Abschnitt 5.2). Die reduzierte Masse liegt nahe bei der Elektronen-Masse, ist aber nicht strikt identisch mit ihr. Aus dem Bohr-Postulat folgt, dass *der Drehimpuls ebenfalls quantisiert ist, und zwar mit dem „reduzierten Wirkungsquantum"* $\hbar = h/(2\pi)$. Auf Komplikationen in der Behandlung des Drehimpulses gehen wir in Abschnitt 5.5 ein. Für die Zwecke der folgenden Abschätzungen genügen die Relationen

[31] In Wikipedia wird die linke Seite in Glg. 3.1 durch den Drehimpuls ersetzt. *n* in Glg. 3.1 ist aber keine Drehimpulsquantenzahl. *n* wird später Schalenindex heißen.

Glg. 3.2

$$\mu v r = n\hbar$$

und

Glg. 3.3

$$v = \frac{n\hbar}{\mu r}$$

Jetzt bringen wir das zweite Newton‘sche Axiom (Kraft = Masse × Beschleunigung) zur Anwendung. Für die Kreisbewegung ist die Beschleunigung *a* gegeben als

Glg. 3.4

$$a = \frac{v^2}{r}$$

Wenn wir für die Kraft die elektrostatische Anziehung zum Kern einsetzen, erhalten wir

Glg. 3.5

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{\mu v^2}{r}$$

*Z* ist die Ladung des Kerns, *e* ist die Elementarladung und $\varepsilon_0$ ist die dielektrische Permittivität des Vakuums. Alle Größen, die wir unten ableiten, folgen aus den Glg. 3.2 und Glg. 3.5. Wenn wir Werte einsetzen, betrachten wir stets den Grundzustand des Wasserstoff-Atoms ($n = 1$, $Z = 1$). Dieser Zustand führt auch den Namen „H1s-Zustand“.

Um die Geschwindigkeit des H1s-Elektrons zu errechnen, setzen wir für *eines* der beiden v’s in Glg. 3.5 die Glg. 3.3 (mit $n = 1$) ein:

Glg. 3.6

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{\mu v^2}{r} = \frac{\mu}{r} v \frac{\hbar}{\mu r}$$

Wir erhalten (mit $Z = 1$ für das H-Atom)

Glg. 3.7

$$v = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar}$$

Wir teilen durch die Lichtgeschwindigkeit und finden

Glg. 3.8

$$\frac{v}{c} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c}$$

Die rechte Seite in Glg. 3.8 ist die *Feinstrukturkonstante* $\alpha$:

Glg. 3.9

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c}$$

Auf den Ursprung des Namens geht Abschnitt 14 eingegangen. Ausgehend von dem Namen möchte man die Feinstrukturkonstante einem Randaspekt der Spektroskopie (eben der Feinstruktur) zuordnen. Die Feinstrukturkonstante ist aber eine der wichtigsten Naturkonstanten überhaupt. $\alpha$ findet sich in Größenabschätzungen aller Art. Der Zahlenwert ist $7.297352566 \cdot 10^{-3}$. Vielfach angegeben ist auch der approximative Wert $\alpha^{-1} \approx 1/137$.[32] $\alpha$ ist eine echte Naturkonstante in dem Sinne, dass sie *nicht* von der Wahl des Einheiten-Systems abhängt. $\hbar$, $c$, $4\pi\varepsilon_0$ und $k_B$ sind keine solchen echten Naturkonstanten. Sie können zu Eins gemacht werden, indem man die Energie, die Sekunde, das Coulomb und das Kelvin durch entsprechende andere Einheiten ersetzt. In den sogenannten „natürlichen Einheiten" gilt $\hbar = c = 4\pi\varepsilon_0 = 1$. In natürlichen Einheiten ist die Feinstrukturkonstante das Quadrat der Elementar-Ladung (und hat immer noch den Wert von etwa 1/137, denn die Elementarladung ist in natürlichen Einheiten dimensionslos).

Glg. 3.8 zeigt, dass die Geschwindigkeit des H1S-Elektrons viel kleiner ist als die Lichtgeschwindigkeit. Das Modell, welches dieser Einsicht zugrunde liegt, ist zwar veraltet, aber der Sachverhalt als solcher ist korrekt. Weil (genauer: wenn) die Bedingung $v << c$ erfüllt ist, kann man Moleküle mit der *nicht-relativistischen Quantenmechanik* beschreiben. Dies wird wichtig sein, wenn wir die Schrödinger-Gleichung herleiten.

Nun setzen wir für *beide* v's in Glg. 3.5 die Glg. 3.3 ein:

Glg. 3.10

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{\mu v^2}{r} = \frac{\mu}{r}\frac{\hbar^2}{\mu^2 r^2}$$

Der sich ergebende Bahnradius $r$ des H1s-Elektrons ist der Bohr-Radius, genannt $a_0$. $a_0$ ist gegeben als[33]

Glg. 3.11

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$$

*Die Ausdehnung von Molekülen entspricht einigen Bohr-Radien.* Natürlich sind Moleküle größer als das Wasserstoff-Atom, aber sie sind nicht um viele Dekaden größer. Der Zahlenwert des Bohr-Radius ist $a_0 = 0.52$ Å. Eigentlich sollte man den Bohr-Radius in Nanometern angeben. Ein Angstrom (Å) entspricht 0.1 nm. Weil aber der Bohr-Radius 0.52 Å ist, sprechen sich Molekülgrößen bequemer aus, wenn man die Einheit Å statt dem Nanometer verwendet. Deshalb ist das Angstrom in diesem Zusammenhang akzeptiert, obwohl es streng genommen nicht zu den SI-Einheiten gehört.

---

[32] Man hat seinerzeit vermutet, die Zahl 137 im Nenner (genauer: die Zahl 137.036) habe einen tieferen Sinn. Das ist aber nicht der Fall.

[33] Auch hinter dem Bohr-Radius verbirgt sich eine „echte" Naturkonstante, nämlich die Masse des Elektrons (und – weil die reduzierte Masse eingeht – auch die Masse des Protons). In „natürlichen Einheiten" ($\hbar = c = 4\pi\varepsilon_0 = 1$) wird der Bohr-Radius *nicht* zu eins.

Die Umlaufzeit $T$ ist

Glg. 3.12

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi\frac{r}{v} = 2\pi\frac{a_0}{c\alpha}$$

Einsetzen der Werte führt zu $T = 0.15\cdot10^{-16}$ s = 0.15 Femtosekunden (fs). Eine Komplikation (mit Vorgriff): Im Rahmen der Wellenmechanik ist eine Frequenz für ein Orbital nicht eindeutig definiert, weil der Ursprung der Energie-Skala beliebig ist. Nur Differenzen zwischen Frequenzen sind messbar. Genaugenommen darf man also die „Femtosekunden-Zeitskala" nicht mit der Zeit für einen Umlauf des Elektrons um den Kern gleichsetzen. Korrekt ist: Die Femtosekunden-Zeitskala ist die Zeitskala der Differenzen zwischen verschiedenen Umlautzeiten. Allgemeiner kann man sagen: *Die Femtosekunden-Zeitskala ist die Zeitskala von elektronische Prozessen (Absorption und Emission von Licht, Tunneln).* Elektronische Prozesse sind „schnell", wobei mit „schnell" Zeiten in der Größenordnung von Femtosekunden gemeint sind. Glücklicherweise kann man so schnelle Prozesse mit ultrakurzen Lichtpulsen (welche ebenfalls eine Dauer von nur wenigen Femtosekunden haben können, zur „Pump-Probe-Spektroskopie" s. Abb. 3.2) untersuchen.

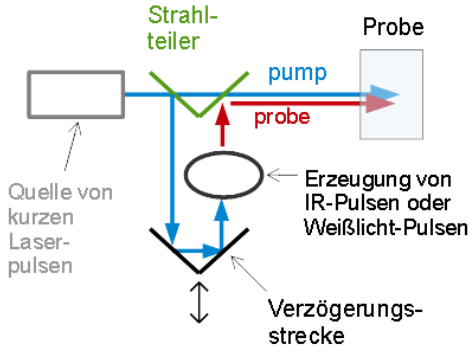



**Abb. 3.2**
Das Mess-Prinzip von Pump-Probe Experimenten. Über die Verzögerungsstrecke kann man den Zeitverzug auf Femtosekunden (fs) genau einstellen. Die Pulse haben ebenfalls eine Länge im fs-Bereich.

Wir formen Glg. 3.12 noch einmal um zu

Glg. 3.13

$$Tc = \lambda = \frac{2\pi}{\alpha}a_0$$

$Tc$ ist die Wellenlänge von Licht, welches die Frequenz $1/T$ hat. Für $T$ im Femtosekunden-Bereich liegen die entsprechenden Wellenlängen im UV-Vis Bereich. (Es gilt $c$ 1 fs ≈ 300 nm.) *Atome und Moleküle sind also um einen Faktor von etwa* $\alpha/(2\pi)$ *kleiner als die Wellenlänge des Lichts, welches elektronische Anregungen hervorruft.*

Für die Energien findet man den Wert

Glg. 3.14

$$E_{1s} = -\frac{1}{n^2}\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}$$

Der Vorfaktor $1/n^2$ bestätigt die Lage der Energien gemäß Ritz'schem Kombinations-Prinzip. Diese Energie ist die Summe aus kinetischer und potentieller Energie. Die Energie zu $n = 1$ ist nicht nur von der Größenordnung der Ionisations-Energie des Wasserstoff-Atoms, diese Energie *ist* die Ionisations-Energie. (Es gibt kleine Korrekturen, welche vom Kern-Spin, von relativistischen Effekten und von Effekten der Quantenelektrodynamik herrühren.) Einsetzen von Werten führt zu einer Ionisations-Energie von $2.18\cdot10^{-18}$ J,

entsprechend 13.6 eV, 109 737 $cm^{-1}$, oder 91 nm.[34] Die Ionisations-Energie ist viel größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur. Diese ist $k_BT = k_B \cdot 298\ K = 4 \cdot 10^{-21}$ J, entsprechend 1/40 eV. *Atome und Moleküle befinden deshalb sich in der Regel im elektronischen Grundzustand.*

Eine zweite Herleitung der Energie des H1s Zustands ist instruktiv. Sie nimmt ihren Ausgang vom Virial-Satz. Der Virial-Satz besagt, dass für ein Ensemble von Körpern, zwischen denen ein Potential von der Form $-1/r$ wirkt, die mittlere kinetischen Energie halb so groß ist wie die mittlere negative potentielle Energie ($\langle E_{kin} \rangle = -1/2 \langle V \rangle$).[35] Proton und Elektron sind ein solches Ensemble. Nachdem die Gesamt-Energie die Summe aus kinetischer und potentieller Energie ist, ergibt sich $E = -1/2\ e^2/(4\pi\varepsilon_0 a_0)$.

Wir berichten abschließend, warum $\alpha$ den Namen „Feinstrukturkonstante“ führt.[36] In der Atomspektroskopie führt die Spin-Bahn-Kopplung zu einer kleinen Aufspaltung von bestimmen Spektral-Linien (Abschnitt 14). Diese Aufspaltung ist um etwa einen Faktor $\alpha$ kleiner als die typischen Abstände zwischen den übrigen Linien, deshalb der Name „Fein-Struktur“. Die Feinstruktur beruht auf einer magnetischen Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern. Magnetischen Wechselwirkungen sind um etwa einen Faktor $\alpha$ (manchmal auch $\alpha^2$) schwächer als die elektrischen Wechselwirkungen. Siehe dazu Abschnitt 19.2.

Merke

- Das Bohr‘sche Atom-Modell ist zwar veraltet, aber nützlich für die Abschätzung von Größenordnungen.
- Der Drehimpuls ist quantisiert in Einheiten von $\hbar$.
- Elektronen in Molekülen bewegen sich langsamer als das Licht.
- Die Feinstruktur-Konstante ($\alpha \approx 1/137$) bestimmt eine Vielzahl von relativen Größenverhältnissen.
- Der Bohr-Radius ist 0.52 Å.
- Elektronische Prozesse laufen auf der Femtosekunden-Zeitskala ab.
- Elektronische Energien und Energie-Differenzen sind meist wesentlich größer als $k_BT$ bei 298 K. Atome und Moleküle liegen meist im elektronischen Grundzustand vor.

[34] 1 Elektronenvolt (eV) entspricht $1.602 \cdot 10^{-19}$ Joule. Man konvertiert von Energie zu Wellenzahlen durch Division mit *hc* (Abschnitt 6). $10^5$ $cm^{-1}$ entsprechen $1.99 \cdot 10^{-18}$ J.

[35] Der Virial-Satz findet auch auf gravitierende Systeme Anwendung und bewirkt, dass Sterne und Molekülwolken sich unter Abstrahlung von Energie an den kalten Nachthimmel aufheizen. Er ist Voraussetzung für das Entstehen von lokaler Negentropie im Universum.

[36] Bisweilen auch: „Sommerfeld‘sche Feinstruktur-Konstante“

## 4 Materie-Wellen, Schrödinger-Gleichung, Teilchen im Kasten

### *4.1 Vorbereitung: Komplexe Zahlen und Wellen*

Komplexe Zahlen vereinfachen viele Rechnungen ungemein. Die Terminologie suggeriert, dass eine „imaginäre“ Zahl weniger real sei als eine „reelle“ Zahl,[37] aber das ist ein Missverständnis. Alle Zahlen sind gedankliche Hilfsmittel, die es uns erlauben unsere Umwelt zu strukturieren und zukünftige Entwicklungen zu antizipieren. Die Wurzel aus $-1$ ist ein solches Hilfsmittel genauso wie die 1 selber. Für bestimmte Rechnungen sind komplexe Zahlen besonders effizient:

- Alle quadratischen Gleichungen haben im Komplexen zwei Lösungen. Manchmal sind beide Lösungen identisch, und dann könnte man auch von einer einzigen Lösung sprechen. Aber man steht nie ohne Lösung da.
- Komplexe Zahlen machen die Beschreibung von Schwingungs-Vorgängen einfacher.
- Komplexe Zahlen machen die Fourier-Transformation einfacher.

Die komplexe Exponentialfunktion ist besonders wichtig (Abb. 4.1). In reellen Zahlen ausgedrückt, werden Schwingungen so beschrieben:

Glg. 4.1

$$f(t) = f_0 \cos(\omega t + \varphi)$$

$f_0$ ist eine reell-wertige Amplitude, φ ist eine Phase. Gemäß einem der Additionstheoreme aus der Trigonometrie[38] kann umformen zu

Glg. 4.2

$$f(t) = f_0 \cos(\varphi)\cos(\omega t) - f_0 \sin(\varphi)\sin(\omega t) = f_0\,'\cos(\omega t) + f_0\,''\sin(\omega t)$$

Die beiden Terme sind die „gleichphasige“ und die „außerphasige“ Komponente der Schwingung. (Die Koeffizienten wurden im zweiten Schritt umbenannt.) Diese Schreibweise gilt als umständlich. Die komplexe Notation ist einfacher:

Glg. 4.3

$$f(t) = \mathrm{Re}\left( f_0 \exp(\mathrm{i}\omega t + \varphi)\right) = \mathrm{Re}\left( \tilde{f}_0 \exp(\mathrm{i}\omega t)\right)$$

$\tilde{f}_0 = |f_0| \exp(\mathrm{i}\varphi)$ ist jetzt eine komplexe Amplitude. Die Funktion $f(t)$ aus Glg. 4.1 ist der Realteil einer komplexen Funktion. Dies folgt aus der *Euler-Gleichung*:

Glg. 4.4

$$\exp(\mathrm{i}\omega t) = \cos(\omega t) + \mathrm{i}\sin(\omega t)$$

Invertiert nach Cosinus und Sinus lautet die Euler-Gleichung:

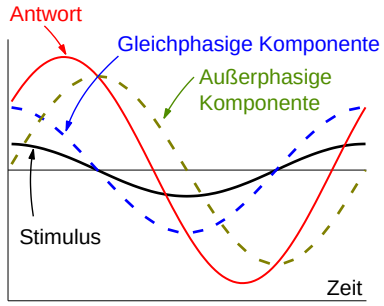



**Abb. 4.1**
Wenn die Antwort eines System auf eine harmonische Anregung (also eine Sinus- oder Cosinus-förmige Anregung) wieder harmonisch ist, kann man sie als $x_0 \cos(\omega t + \varphi)$ schreiben. $x_0$ ist dann ein Vorfaktor und φ eine Phase.

---

[37] Siehe z.B. Robert Musil: *Die Verwirrungen des Zöglings Törleß*, Wiener Verlag 1906.
Die Vorstellung, imaginäre Zahlen seien weniger reell als reelle Zahlen, hat insofern einen Grund auch in der QM, als die Phaseninformation bei Mess-Prozessen in der Tat oft verloren geht. Messungen im Sinne der QM führen zu reellen Mess-Ergebnissen (siehe das Ende von Abschnitt Abb. 4.9).

[38] $\cos(\alpha+\beta) = \cos(\alpha)\cos(\beta) - \sin(\alpha)\sin(\beta)$

Glg. 4.5

$$\cos(\omega t) = \frac{1}{2}\left(\exp(\mathrm{i}\omega t) + \exp(-\mathrm{i}\omega t)\right)$$

$$\sin(\omega t) = \frac{1}{2\mathrm{i}}\left(\exp(\mathrm{i}\omega t) - \exp(-\mathrm{i}\omega t)\right)$$

Vermittels der Euler-Relation werden der Cosinus und Sinus zum Realteil und Imaginärteil einer einzigen komplexen Funktion. Betrag und Phase werden zu einer einzigen komplexen Amplitude. Es gibt noch einen weiteren Vorteil: Die Zeitableitung von exp(i$\omega t$) ist gegeben als i$\omega$ exp(i$\omega t$). Zum Vergleich: die Zeitableitung des cos($\omega$t) ist $-\omega\sin(\omega t)$. Das erstere ist viel bequemer. Natürlich kann man auch mit Sinus und Cosinus rechnen. Ganz allgemein: Viele Rechnungen, die im Komplexen kompakt aussehen, kann man – mit höherem Aufwand – auch mit reellen Zahlen durchführen.

Wer keine Übung im Umgang mit komplexen Zahlen hat, sollte an dieser Stelle die *Polardarstellung* rekapitulieren ($x + \mathrm{i}y = |z| \exp(\mathrm{i}\varphi)$ mit $|z| = (x^2 + y^2)^{1/2}$ und $\varphi = \arctan(y/x)$). Überzeugen Sie sich weiterhin von der Relation $|z|^2 = z^*z$ mit $z^*$ der *komplex Konjugierten* von $z$. Konjugation impliziert i → –i überall.

Zwei Bemerkungen zu Konventionen:

- Wir schreiben im Folgenden exp(–i$\omega t$), nicht exp(+i$\omega t$). Ob man +i$\omega t$ oder –i$\omega t$ verwendet, hat Konsequenzen für weitere Vorzeichen im Bereich der Theorie der linearen Antwort. Es folgen einige ärgerliche algebraische Komplikationen.
- i (die imaginäre Einheit) wird nicht kursiv gesetzt um sie von Variablen zu unterscheiden, die *i* heißen. Leider ist *i* ein häufiger Lauf-Index. Hier besteht Verwechslungsgefahr.

### *4.2 Wellenpakete und Interferenz*

Alle Objekte, die den Chemiker interessieren könnten, sind Wellen. Wir besprechen im Folgenden vor allem Elektronen, aber auch Atome und sogar Moleküle bilden solche „Materie-Wellen“. Selbst makroskopische Körper bilden Materie-Wellen. Allerdings ist deren Wellenlänge so kurz, dass ihre Wellennatur nicht evident wird. Die Wellennatur eines Objekts wird auch dann nicht evident, wenn aufgrund vielfacher Wechselwirkungen die Kohärenzlänge klein wird. Siehe dazu Abb. 4.4. In dem makroskopischen Welt sind in der Regel sowohl die Wellenlänge, als auch die Kohärenzlänge unmessbar klein. (Andernfalls handelt es sich um „makroskopische Quantenobjekte“, letztere oft supraleitend.)

Die Wellennatur wird immer dann evident, wenn es zur *Interferenz* kommt.[39] Für Elektronen wurde dies zum ersten Mal im Jahr 1927 von Davisson und Germer beobachtet. Davisson und Germer lenkten einen Elektronenstrahl auf einen Nickel-Kristall und beobachteten Beugungsreflexe, so wie man sie von

---

[39] Wenn zwei Jäger mit zwei Schrotflinten auf einen Hasen schießen, sieht es für den Hasen schlecht aus. Wenn die Jäger stattdessen zwei Laser verwenden – und wenn die beiden Laser kohärent zueinander sind und wenn weiterhin der Öffnungswinkel zwischen beiden Strahlen klein genug ist – kann sich der Hase Hoffnung auf ein Minimum des Interferenzmusters machen.
In diesem Beispiel gelten die Schrotpartikel als klassische Teilchen. Im Prinzip sind natürlich auch die Schrotpartikel Wellen. Im Prinzip könnte man auch Schrotpartikel zur Interferenz bringen.
Auch wenn die Jäger Laser verwenden, bleibt der Hase ohne Chance, falls die Laserpulse so kurz sind, dass sie beim Hasen nicht mehr wechselseitig überlappen. Der Hase bleibt auch dann ohne Chance, wenn die einzelnen Photonen auf dem Weg zum Hasen vielfache Störungen erfahren, welche die Phase der einzelnen Photonen zufallsgesteuert verändern (also „Dekohärenz“ herbeiführen). Dies ist für Photonen eher unwahrscheinlich, ansonsten aber einer der Mechanismen, die klassisches Verhalten herbeiführen. Vielfache Messungen sind solche störenden Wechselwirkungen. Wenn Sie ein Quantensystem heftig anstarren, ist es kein Quantensystem mehr.
Wechselwirkungen, welche die Phase leicht verändern, können so schwach sein, dass sie fast keine anderen Konsequenzen haben. Insbesondere bleibt die Bahn des betreffenden Partikels oft nahezu unverändert. Die Dekohärenz tritt oft schnell ein ohne dass man eine erratische Bewegung des Partikels erkennen könnte.

der Röntgenstrahlung kannte. Die Elektronenbeugung ist noch heute in Gebrauch. Sie ist die Methode der Wahl, wenn man sich für den Ordnungszustand der Probe *an der Oberfläche* interessiert. Die Methode führt den Namen LEED (für low energy electron diffraction). Weil Elektronen geladene Partikel sind, dringen sie nur wenige Nanometer tief in die Probe ein und das Diffraktogramm wird von den oberflächennahen Lagen erzeugt (Abb. 4.3).[40]

Eine Welle wird in der QM durch eine „Wellenfunktion" (meist: „ψ") beschrieben. Die Wellenfunktion hat hier eine leicht andere Bedeutung als das Wort „Welle" im Alltag. Erstens kann ψ für Mehr-Teilchen-Probleme von mehreren Raumkoordinaten abhängen ($\psi(r_1,r_2,r_3,\ldots)$). Wir beschränken uns im Folgenden auf Ein-Teilchen-Wellenfunktionen. Zweitens kann die Raumabhängigkeit von ψ ganz anders sein, als „Wellen" im üblichen Sprachverständnis aussehen. Auch die Gauß-Funktion kann eine Wellenfunktion sein. Ein weiteres denkbares Missverständnis: Die Wellenfunktion ψ gehorcht nicht der Wellengleichung sondern der Schrödinger-Gleichung. Die beiden Gleichungen sind verwandt, aber nicht identisch.

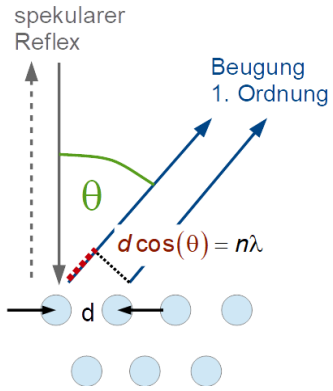



**Abb. 4.2**
Zur Beugung in Reflektions-Geometrie bei kleiner Eindringtiefe. Der spekulare Reflex wird von der Oberfläche erzeugt, es handelt sich nicht um einen Beugungsreflex.
Das skizzierte Argument beschreibt die Beugung an einer *Oberfläche* (nicht an einer Bulk-Probe).

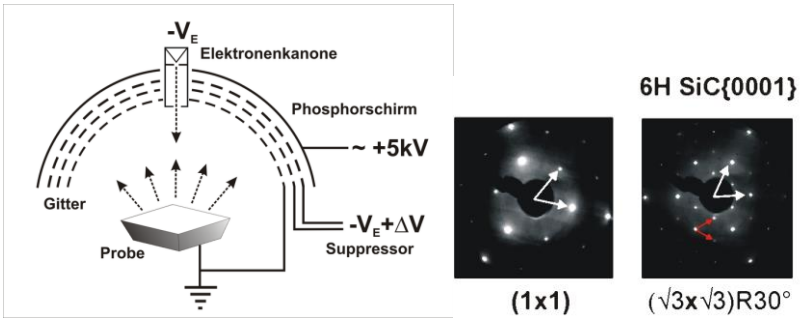



**Abb. 4.3**
Zur Elektronenbeugung an Oberflächen.
Die Technik führt den Namen LEED für „low energy electron diffraction". Geringe Elektronen-Energien sind nötig, damit die Wellenlänge der Elektronen in etwa den Abständen der Atome entspricht. Kleine Elektronen-Energien sind technisch nicht trivial, weil bei kleinen Beschleunigungs-Spannungen elektrische Streufelder eine Rolle spielen.
Das Bild rechts zeigt, dass es für Siliziumcarbid – je nach Präparationsmetode – an der Oberfläche des Kristalls zu Überstrukturen (verbunden mit der sogenannten „surface reconstruction") kommen kann. Die Überstrukturen erkennt man an schwachen Reflexen *zwischen* der Hauptreflexen des Gitters (letztere mit kleinen roten Pfeilen bezeichnet).
*de.wikipedia.org/wiki/Low-Energy_Electron_Diffraction*

Wenn es sich um ein einzelnes Teilchen handelt, ist ψ eine komplexe Funktion vom Ort *r* und von der Zeit *t*. Wir lassen Mehr-Teilchen-Wellenfunktionen sowie den Spin für den Moment außen vor. Wir betrachten zunächst eine propagierende ebene Welle in einer Dimension. Sie ist gegeben durch

[40] Das Elektronen-Mikroskop gilt weithin als eine Anwendung der Wellennatur des Elektrons. Das ist es genaugenommen nicht. Auch Korpuskular-Strahlen könnte man (Konjunktiv; es gibt keine Korpuskular-Strahlen) in Mikroskopen zu einer Abbildung nutzen. Konkret war Newton (im Unterschied zu Huygens) der Ansicht, Licht sei eine Korpuskularstrahlung. Er konnte die Brechung (refraction) im Rahmen seines Modells interpretieren (nicht jedoch die Beugung, diffraction).
Wenn man die Wellennatur des Elektrons akzeptiert, versteht man das hohe Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops. Das Auflösungsvermögen ist in etwa λ/2; die Wellenlänge λ ist für Elektronen vergleichbar mit den Atom-Abständen. Je nach Energie ist λ sogar noch deutlich kleiner als die Atomabstände. Ein Elektronenmikroskop arbeitet dann durchaus nicht am Beugungslimit. Die Herausforderung sind dann in erster Linie gute Linsen, will sagen, eine „Elektronenoptik" mit wenig Bildfehlern.

Glg. 4.6

$$\psi(x,t) \propto A\exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega t \pm kx\right)\right)$$

$k = 2\pi/\lambda$ ist die Wellenzahl, $\omega = 2\pi\nu$ ist die (Kreis-)Frequenz. *A* ist eine Amplitude. Das Problem mit ebenen Wellen ist ihre unendliche Ausdehnung.[41] Unendlich ausgedehnte ebene Wellen sind ein etwas undankbares Thema, weil sie einerseits oft den Ausgangspunkt der Diskussion darstellen, andererseits aber nicht zu den erlaubten Wellenfunktion der QM gehören.[42] Man kann sich helfen, indem man „nahezu ebene Wellen" betrachtet. Dies sind entweder stehende Wellen mit einer Begrenzung (wie z.B. einem Spiegel) oder Wellen*pakete*, dargestellt in Abb. 4.4B.[43] Wichtig, ist, dass die Welle nicht unendlich ausgedehnt ist. Ein Wellenpaket hat eine „Einhüllende", die langsam variiert und im Unendlichen zu null abfällt. „Unendlich" heißt in 1D $x = \pm\infty$. In drei Dimensionen begrenzt die Einhüllende die Welle auch zu den Seiten hin. Wir wählen als Einhüllende die Wurzel einer Gauß-Funktion. In 1D ist zum Zeitpunkt $t = 0$ die Welle dann beschrieben durch die Funktion

Glg. 4.7

$$\psi(x,t=0) = \psi_0 \exp\left(-\mathrm{i}kx\right)\exp\left(\frac{-x^2}{4\sigma^2}\right)$$

(Beachten Sie die 4 im Nenner. Die Gauß-Funktion hat eine 2 im Nenner.) Wir beschränken uns auf den Zeitpunkt $t = 0$, weil die Gestalt der Einhüllenden ihrerseits zeitlich veränderlich ist, falls $\psi$ der Schrödinger-Gleichung unterliegt. Das Auseinanderlaufen des Wellenpakets, welches aus der Schrödinger-Gleichung folgt, ist hier nicht von Interesse. Auf den Vorfaktor $\psi_0$ gehen wir hinter Glg. 4.9 ein.

Einige Randbemerkungen:

- Propagierende Wellenpakete sind keine stehenden Wellen (keine Orbitale).
- Wellenpakete beschreiben freie Teilchen (Abschnitt 4.10). An dieser Stelle sind Orbitale zunächst wichtiger als die freien Teilchen.
- Für das nahezu klassische Teilchen ist die Einhüllende schmal und die Wellenlänge sehr klein.
- Propagierenden Wellenpaketen haben zwei verschiedene Geschwindigkeiten für die Einhüllende einerseits (die „Gruppengeschwindigkeit") und für die Bäuche und Knoten andererseits (die „Phasengeschwindigkeit").[44] Die Konsequenzen dieser Situation lassen wir außen vor.

---

[41] Wenn man versucht, ebene Wellen am Rand abzuschneiden, erhält man Reflektionen. Diese zu vermeiden, ist so kompliziert, dass man mit den weiter unten beschriebenen Wellenpaketen besser bedient ist.

[42] Die Energie in einem Photon ist quantisiert, also endlich. Sie errechnet sich als $\int\varepsilon E^2\,\mathrm{d}V$. Wenn die Welle unendlich ausgedehnt ist, divergiert das Integral.

[43] Etwas technisch ausgedrückt: Die Wellenpakete sind normierbar, und das muss auch so sein. Die unendlichen ebenen Wellen sind es nicht.

[44] Siehe die Animation in de.wikipedia.org/wiki/Gruppengeschwindigkeit

Für die räumliche Beschränkung der Welle durch die Einhüllende müssen wir einen Preis bezahlen. Wenn wir das Wellenpaket Fourier-transformieren, erhalten wir nicht mehr eine δ-Funktion bei *k*, sondern eine Verteilung mit endlicher Breite um den Wert *k* herum.[45] Es gibt keinen scharfen Wellenvektor mehr. Je schmaler die Einhüllende ist (je kürzer die sogenannte Kohärenz-Länge ist), desto breiter ist die Verteilung der Wellenvektoren im Fourier-Raum.[46] Für viele Rechnungen darf man aber diese kleine Unschärfe in *k* ignorieren. Man geht einfach davon aus, dass die Kohärenzlänge groß genug ist, um die potentiellen Artefakte auszuschließen. Wenn im Weiteren das Wort „ebene Welle" fällt, dann ist immer ein Wellenpaket in diesem Sinn gemeint.

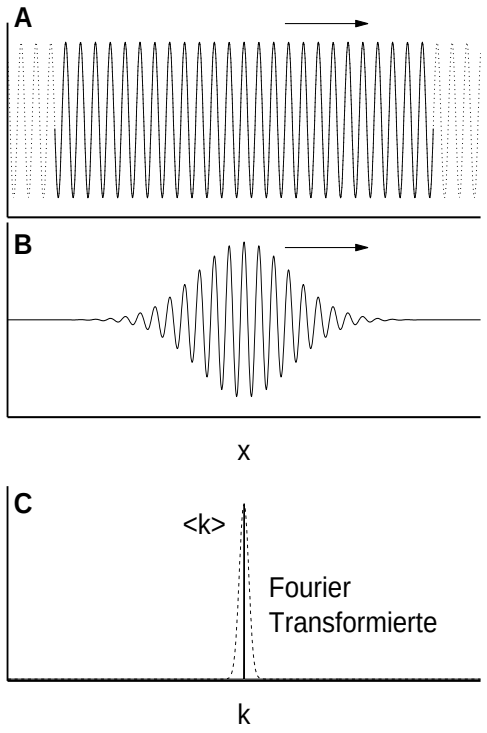



**Abb. 4.4**
**A:** Realteil einer ebenen, propagierenden Welle mit einem festen Wellenvektor *k*. Die Welle ist unendlich ausgedehnt, was unphysikalisch ist. In **B** ist ein Wellenpaket gezeigt. Nachdem das Wellenpaket räumlich begrenzt ist, ist die Fourier-Transformierte des Wellenpakets ist keine δ-Funktion mehr, sondern hat eine gewisse Breite (**C**). Der Wellenvektor ist nicht mehr scharf definiert. Wenn aber die Ausdehnung des Wellenpakets (die sogenannte Kohärenzlänge) wesentlich größer ist als die Wellenlänge, kann man das Wellenpaket in vieler Hinsicht so diskutieren, als sei es eine ebene Welle mit (nahezu) festem Wellenvektor.

Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem räumlichen Intervall d*x* vorzufinden, ist ρ(*x*)d*x* mit der *Wahrscheinlichkeitsdichte* ρ(*x*) gegeben als

Glg. 4.8

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2 = \psi^* \psi$$

Hier macht man gewöhnlich einen Kompromiss in der Terminologie. ρ(*x*)d*x* ist eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ρ(*x*) ist ein Aufenthaltswahrscheinlichkeits*dichte*. Das letztere Wort ist aber so lang, dass man es oft bei „Aufenthaltswahrscheinlichkeit" belässt. Weil wir in Glg. 4.7 die Wurzel der Gauß-Funktion als die Einhüllende gewählt haben, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein Gauß-Paket. (So macht es am meisten Sinn.)

Das Integral über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit(-sdichte) muss immer den Wert 1 ergeben:

Glg. 4.9

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x)\,\mathrm{d}x = 1$$

Man sagt auch: „Die Wellenfunktion muss normiert sein." Dies ist einer der Gründe dafür, dass ebene Wellen im engeren Sinne als Wellenfunktionen nicht zugelassen sind. Für diese divergiert das Intergral von ρ über den ganzen Raum, und die Wellenfunktion ist nicht normierbar. Der Vorfaktor $\psi_0$ (z.B. in Glg. 4.7) sorgt für die korrekte Normierung. Man rechnet oft den Fak-

---

[45] Die Diracsche δ-Funktion beschreibt einen einzelnen, sehr scharfen Peak.

[46] Dieser Sachverhalt hängt eng zusammen mit der „Unschärfe-Relation", die wir hier ohne Beweise am Rand erwähnen. Die Unschärfe-Relation besagt $\Delta p\,\Delta x \geq \hbar/2$. $\Delta p$ und $\Delta x$ sind die Standardabweichungen von Messungen. $\Delta p$ hängt wegen $p = \hbar k$ (Glg. 4.10) mit der Breite des Peaks im Fourier-Raum zusammen. Die genaue Begründung der Unschärfe Relation enthält einige algebraische Komplikationen, denen wir hier ausweichen. Auch unabhängig von der QM gilt, dass aus einem schmalen Peak nach Fourier-Transformation ein breiter Peak wird und umgekehrt.
Es gibt auch eine Energie-Zeit-Unschärferelation, welche in die Form $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ gefasst wird. $\Delta E$ ist dabei die Energie-Unschärfe eines angeregten Zustands, $\Delta t$ ist dessen Lebensdauer. Je schneller ein angeregter Zustand zerfällt, desto breiter ist die betreffende Linie.

tor $\psi_0$ gar nicht explizit aus, sondern schleift ihn einfach als Variable mit. Bisweilen wird er ganz unterschlagen. Dann besteht ein stilles Vorverständnis, dass er immer am Schluss angebracht werden muss. Übungsaufgabe: Zeigen Sie, dass der Vorfaktor in Glg. 4.7 den Wert $((2\pi)^{1/2}\,\sigma)^{-1}$ hat.

Für die ebene Welle definieren wir den Impuls *p* als

Glg. 4.10

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

$\hbar = h/(2\pi)$ ist das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum. Dass *p* ein Vektor ist, wird in Abb. 4.5 illustriert. Dass *p* aus Glg. 4.10 der Impuls ist, den wir kennen, zeigen wir nicht. (Für den Beweis würden wir die Schrödinger-Gleichung benötigen. Der Beweis kostet etwa eine halbe Seite.) Die Wellenlänge λ, definiert ausgehend von Glg. 4.10 als $\lambda = h/p$, heißt auch *DeBroglie Wellenlänge*.

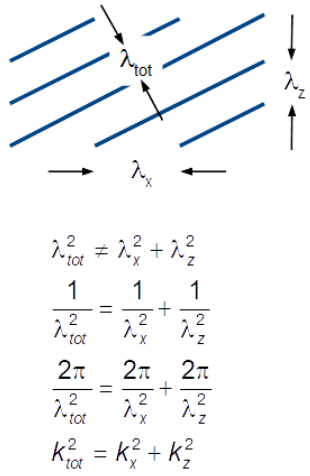



**Abb. 4.5**
Der Satz von Pythagoras gilt für *k*, nicht für λ.

Für die Energie gilt

Glg. 4.11

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

Es sei am Rand eine Komplikation erwähnt, welche sich aus dem frei wählbaren Energie-Nullpunkt und der Unbeobachtbarkeit der Phase ergibt. Genau genommen sind in der *Differenzen* von Frequenzen ($\Delta\omega$) wohldefiniert. Diese werden bei z.B. Übergängen zwischen Zuständen als die Frequenzen der betreffenden Photonen beobachtet.

Wir haben jetzt auch für Wellen Energie und Impuls definiert. Wie sieht es aus mit dem 3. Newtonschen Axiom? Dies besagt $F = ma$, „Kraft gleich Masse × Beschleunigung". Man könnte auch formulieren $F = \dot{p}$ mit $\dot{p}$ der Zeitableitung des Impulses. Die Kraft haben wir noch nicht eingeführt. Die Übersetzung der Relation $F = ma$ in die Sprache der Wellen führt den Namen „Wellenmechanik". Der Kern der Wellenmechanik ist die Schrödinger-Gleichung. Fliegen Wellen nicht stets geradeaus, während Teilchen in Kraftfeldern auf gekrümmten Bahnen fliegen? Nein auch Wellen fliegen „um die Ecke", wenn der Brechungsindex an der Oberfläche einer Linse das verlangt. Der Weg von der Optik zur Wellenmechanik ist so weit nun auch wieder nicht.

Merke

- Die Konstituenten der Materie werden durch *Wellenfunktionen* ψ beschrieben.
- *Für einzelne Partikel* ist $\psi(r,t)$ eine (meist komplexe) Funktion von Ort und Zeit. (Spin bleibe einstweilen außen vor.)
- Mit „ebenen Wellen" sind in der Regel *Wellenpakete* mit großer Kohärenzlänge gemeint.
- Die *Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte* ist das Betragsquadrat der Wellenfunktion.
- Wellenfunktionen müssen *normiert* sein.

### *4.3 Die Unschärfe-Relation*

Wir gehen kurz und ohne Beweis auf eine Eigenschaft der Fourier-Transformation ein. Eine schmale Funktion von *x* wird nach Fourier-Transformation zu einer breiten Funktion von *k* und umgekehrt (siehe auch Abb. 4.4). Das Produkt der beiden Breiten (die hier nicht definiert werden) kann einen bestimmten

Wert nicht unterschreiten. Weil der Wellenvektor *k* in der Quantenmechanik dem Impuls *p* entspricht, verknüpft dieser minimale Wert dort die Unsicherheiten von Ort und Impuls. Es gilt

Glg. 4.12

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

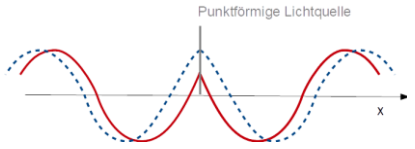



**Abb. 4.6**
Eine Welle mit Quelle

Dies ist die Unschärfe-Relation.

### *4.4 Die Wellengleichung, das Superpositionsprinzip und das Randwert-Problem*

Wir bleiben noch für einen Abschnitt bei klassischen Wellen, z.B. Schallwellen. Diese gehorchen der Wellengleichung, gegeben als[47]

Glg. 4.13

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} u = c^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} u$$

*c* ist die Propagationsgeschwindigkeit der Welle (hier: die Schallgeschwindigkeit). Die Wellengleichung ist ein partielle Differentialgleichung (eine partial differential equation, PDE).

Wir machen den Ansatz[48]

Glg. 4.14

$$u = u_0 \exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega t - kx\right)\right)$$

Falls die Probe gelingt, ist dieser Ansatz eine Lösung. Die Probe zeigt, dass Glg. 4.14 die Wellengleichung dann löst, wenn gilt

Glg. 4.15

$$k = \pm\frac{\omega}{c} \quad \text{oder } \omega = \pm ck$$

Diese Beziehung bezeichnet man auch als *Dispersionsrelation* (Abschnitt 4.5).

Wir erweitern die Wellengleichung kurz um einen Quellterm

Glg. 4.16

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} u - c^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} u = u_0 \delta(x) \exp(\mathrm{i}\omega t))$$

Der Term rechts erzeugt die Welle. Es handelt sich um eine Punktquelle bei $x = 0$, welche mit der Frequenz ω Licht abstrahlt (Abb. 4.6). PDEs mit Quellterm heißen inhomogen.

---

[47] Wenn in Glg. 4.13 geschrieben wird „$\partial/\partial t$“, dann ist ein Vorverständnis bezüglich der anderen konstant gehaltenen Variablen impliziert (nämlich, *x*, möglicherweise auch *y* und *z*). Es liegt hier ein Unterschied vor zu bestimmten partiellen Ableitungen in der Thermodynamik, bei denen ein solches Vorverständnis *nicht* voraussetzt ist. Ein Beispiel sind die Maxwell-Relationen. Eine von ihnen ist $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V$. Rein formal ist auch die letztere Gleichung eine partielle Differentialgleichung. Man sucht aber eher selten mit einem PDE-Solver nach einer Lösung für die Funktionen *p* und *T* als Funktionen von *V* und *S*. Man verarbeitet normalerweise die Gleichung analytisch weiter und gewinnt ein gewisses Verständnis. Das ist bei der Wellengleichung anders. Die Wellengleichung selbst enthält das zentrale Verständnis; gesucht ist eine Lösung $u(x,t)$. Diese Lösung kann man analytisch oder numerisch errechnen; man mag sie auch erfolgreich erraten. Bei dem Verfahren zur Lösung ist man frei.

[48] Will sagen: Wir raten geschickt und beweisen durch die Probe, dass wir korrekt geraten haben. Damit ist das Problem auch ohne formale Integration gelöst.

Homogene PDEs haben keinen solchen Quellterm (keinen Term, der nicht proportional zur dynamischen Variablen wäre). PDEs *mit* Quellterm haben oft eine eindeutige Lösung. Wenn es keinen Quellterm gibt, hat irgendjemand irgendwann die Welle angestoßen und man interessiert sich nur für die weitere Entwicklung. Für homogene lineare partielle Differentialgleichungen gilt das *Superpositionsprinzip*. Wenn $u_1$ und $u_2$ Lösungen sind, ist es auch die Funktion $\alpha_1 u_1 + \alpha_2 u_2$. (Davon überzeugt man sich durch Einsetzen.) Wenn das Superpositionsprinzip gilt, kann man zu einer festen Frequenz $\omega$ die Lösungen zu $+k$ und zu $-k$ überlagern und erhält.

Glg. 4.17

$$\begin{aligned} u &= u_0 \left( \exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega t - kx\right)\right) + \exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega t + kx\right)\right)\right) \\ &= u_0 \exp\left(-\mathrm{i}\omega t\right)\left(\exp\left(-\mathrm{i}kx\right) + \exp\left(\mathrm{i}kx\right)\right) \\ &= u_0 \exp\left(-\mathrm{i}\omega t\right) 2\cos\left(kx\right) \end{aligned}$$

Die Überlagerung in Glg. 4.17 ist insofern interessant, als es separate Raum- und Zeitanteile gibt. Weiterhin ist der Zeitanteil von der Form $\exp(-\mathrm{i}\omega t)$. Es handelt sich um eine *stehende* Welle. Solche Lösungen werden auch *Moden* genannt.

Es kommt vor, dass die Lösung *Randbedingungen* unterliegt. Z.B. könnte es sein, dass die Schwingungsamplitude am Rand null sein muss. Wie schon in Abschnitt 2.2 diskutiert, gibt es dann nur diskrete Wellenzahlen $k_m$ und in der Folge auch nur diskrete Werte für die Frequenzen der Lösungen. Diese Situation ist typisch für die sogenannten *Randwertprobleme*. Das diskrete Spektrum von Schwingungsfrequenzen stehender Wellen ist aus der klassischen Mechanik gut bekannt. Wir werden diesen Sachverhalt bald in die QM übertragen. An dieser Stelle ist wesentlich, dass Elektronen Wellen sind und dass es eine Randbedingung gibt. Die Quantisierung („keine halben Elektronen“) spielt eine untergeordnete Rolle.

### *4.5 Motivation der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung*

Die Schrödinger-Gleichung ist ein Axiom, welches nicht bewiesen werden kann. Man kann aber plausibel machen, dass die Wellenfunktion einer solchen partiellen Differentialgleichung genügen sollte, wenn sich für freie Wellen das bekannte Verhalten ergeben soll. Wir schreiben zunächst die Gleichung auf und zeigen dann, dass sich mit dieser Relation für freie Wellen die korrekte Energie-Impuls-Relation ergibt. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ist

Glg. 4.18

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi$$

Das Potential $V$ ist grundsätzlich eine Funktion von $x$, aber wir nehmen es als konstant an. Wenn es konstant ist, lösen die ebenen Wellen diese Gleichung. (Die Probe führen wir nicht vor).

Wenn man für ebene Wellen die Differentiation ausführt, findet man

Glg. 4.19

$$\hbar\omega\psi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi + V\psi$$

Wir teilen formal durch $\psi$:

Glg. 4.20

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V$$

Mit den Gleichungen Glg. 4.10 und Glg. 4.11 erhalten wir

Glg. 4.21

$$E = \frac{p^2}{2m} + V = \frac{1}{2} m\mathrm{v}^2 + V = E_{kin} + E_{pot}$$

Dies ist die Energie-Impuls-Relation für nicht relativistische Elektronen. Übungsaufgabe: Zeigen Sie, dass sich aus der Wellengleichung die Relation $E = cp$ ergibt. Das letztere ist die Energie-Impuls-Relation für Photonen (und für relativistische Elektronen).[49]

Wir erweitern Glg. 4.18 noch auf drei Dimensionen. Dazu ersetzen wir $\partial^2/\partial x^2$ durch $\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial \mathrm{y}^2 + \partial^2/\partial z^2$. Diese Summe der doppelte Ableitung nach allen Richtungen wird auch geschrieben als $\nabla^2 = \nabla\cdot\nabla$. Hierbei ist $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$ der „Nabla Operator". Der Nabla-Operator erzeugt aus skalaren Funktionen Vektoren. Er wird bisweilen auch mit Pfeil notiert ($\vec{\nabla}$). $\nabla^2$ ist das Skalarprodukt von zwei verketteten Nabla-Operatoren. $\nabla^2$ heißt auch „Laplace-Operator" (seltener: „Nabla-Quadrat-Operator"). Es wird auch das Zeichen $\Delta$ verwendet, was aber den Nachteil hat, dass mit $\Delta$ sonst oft eine Differenz zweier Größen gemeint ist.

Die Ein-Teilchen Schrödinger-Gleichung ist eine ganz normale *partielle Differentialgleichung* so wie die Wellengleichung auch. Sie alle haben ein gewisses – möglicherweise intuitives – Verständnis der Wellengleichung. Das bringt Sie dazu, die Schwingung einer Saite im Großen und Ganzen zu verstehen. Wenn Sie sich dieses Verständnis nochmals vergegenwärtigen, dann haben Sie auch das Teilchen im Kasten (eine vereinfachende Beschreibung eines Elektrons in einer Potential-Senke) weitgehend verstanden.

Partielle Differentialgleichungen heißen auf Englisch PDE (partial differential equation) und die Programme, die sie lösen, heißen PDE-Solver. Gute PDE-Solver gibt es überall. Wenn Sie eine Gelegenheit finden, probieren sie die betreffenden Software Pakete (COMSOL, FEniCS, in Grenzen auch Mathematica und Matlab) aus. Insbesondere ist es kein großes Problem, die Ein-Teilchen Schrödinger-Gleichung numerisch zu lösen, wenn das Potential im Rahmen dessen bleibt, was man .realistischer Weise erwarten kann. Verwechseln sie nicht diese einfachen PDEs mit theoretischer Chemie. In der theoretischen Chemie muss man Mehr-Teilchen-Probleme lösen. Auch dazu gibt es heute hervorragende Programme.[50] Aber: Bei diesen Programmen sollte man sich von einer benutzerfreundlichen Oberfläche nicht täuschen lassen. Hinter diesen Oberflächen liegen anspruchsvolle mathematische Algorithmen und weiterhin auch Approximationen, über deren Gültigkeit man sich Gedanken machen muss.

---

[49] Wer Freude an solchen Rechnungen hat, mag sich davon überzeugen, dass die Relation $E = 1/2\, m\mathrm{v}^2$ aus dem nicht-relativistischen Grenzfall der Relation $E = (c^2p^2 + m^2c^4)^{1/2}$ resultiert. Vergleiche zu dieser allgemeinen Formel auch die Fußnote 17. Nehme an, dass $c^2p^2 << m^2c^4$, ziehe $mc^2$ aus der Wurzel heraus und Taylor-entwickle die übriggebliebene Wurzel nach der kleinen Größe $c^2p^2/m^2c^4$. Benutze $(1 + \mathrm{e})^{1/2} \approx 1 + \mathrm{e}/2$ für $\varepsilon << 1$.
Wenn man die Taylor-Entwicklung nach dem Term $\varepsilon/2$ abbricht, findet man das bekannte nicht-relativistische Ergebnis. Man kann noch weitere Terme mitnehmen. Diese „relativistischen Korrekturen" sind nötig bei der Behandlung schwerer Elemente, deren innere Elektronen eben doch nahezu so schnell sind wie das Licht.

[50] Leistungsfähige Software darf als ein Paradigmen-Wechsel in Praxis des Wissenschaftlers gelten. Die Software nimmt uns viel harte Arbeit ab. Wir müssen die Begriffe und Annahmen kennen; wir müssen die Ergebnisse interpretieren.

Merke

- Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beruht auf der *nicht-relativistischen Mechanik*. Energie und Impuls sind durch die Beziehung $E = p^2/(2m) = ½\ mv^2$ verknüpft.
- Aus der Energie-Impuls-Beziehung folgt eine *Dispersions-Relation*.
- Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ist $i\hbar\partial\psi/\partial t = -\hbar^2/(2m)\ \nabla^2\psi + V\psi$

### *4.6 Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung*

Der Name „zeitabhängige Schrödinger-Gleichung“ suggeriert, dass es auch eine zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung gebe, und diese gibt es in der Tat. Rein formal ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung der zeitabhängigen recht ähnlich. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ist aber weitaus bedeutender als die zeitabhängige. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung führt uns zu den Orbitalen und ist deshalb die wichtigste Gleichung in der Chemie überhaupt. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung braucht man vor allem für Streu-Prozesse und für die Absorption von Licht. Selbst für chemische Reaktionen findet sie oft keine Anwendung, weil die Atomkerne sich langsamer bewegen als die Elektronen (Abschnitt 7.1). Übergangszustände von Reaktionen behandelt man deshalb oft so, als sei die Situation quasi-statisch.

Als wir in Abschnitt 2.2 die Quantisierung anhand von Schall und Licht motiviert haben, haben wir die besondere Bedeutung der „Moden“ hervorgehoben. Moden sind Lösungen der zugrundeliegenden Gleichungen, deren Raumanteil zeitlich konstant ist, und deren zeitliche Entwicklung von der Form $\exp(-i\omega t)$ ist. Die zugehörigen Frequenzen sind oft Resonanz-Frequenzen. Das Auffinden resonanter Moden und der zugehörigen Frequenzen ist ein wichtiges Problem der klassischen Physik.

Moden („Orbitale“) spielen auch in der Chemie eine herausragende Rolle. Wenn wir eine Funktion der Gestalt $\psi(r)\exp(-i\omega t)$ in Glg. 4.18 einsetzen, finden wir

Glg. 4.22

$$\hbar\omega\psi(r)\exp(-i\omega t) = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r)\exp(-i\omega t) + V\psi(r)\exp(-i\omega t)$$

$\psi(r)$ ist eine Funktion von lediglich dem Ort. Wir kürzen durch $\exp(-i\omega t)$ und vertauschen die Seiten:

Glg. 4.23

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r) + V\psi(r) = \hbar\omega\psi(r)$$

Die Rechenvorschrift auf der linken Seite bezeichnet man auch als den „Hamilton-Operator“. Operatoren werden durch ein Caret (^) gekennzeichnet. Der Hamilton-Operator heißt $\hat{H}$. Der Term $\hbar\omega$ auf der rechten Seite ist die Energie $E$. Wir schreiben die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung kompakt als

Glg. 4.24

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Nochmals: Diese Gleichung ist nicht für alle Funktionen erfüllt. Die zeit*ab*hängige Schrödinger-Gleichung (Glg. 4.18) gilt für *alle* Wellenfunktionen. Wir können *jede beliebige* Wellenfunktion als Anfangsbedingung verwenden und mithilfe der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung errechnen, wie $\psi$ sich mit fortschreitender Zeit weiterentwickeln wird. *Nur bestimmte Funktion erfüllen die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung.* Nur für spezielle Wellenfunktion (nur für die Orbitale) ist der Raumanteil zeitlich konstant

und der Zeitanteil gegeben als $\exp(-i\omega t)$. In der Mathematik heißen die Lösungen zu $\hat{H}\psi = E\psi$ *Eigenfunktionen*. In der Chemie heißen sie (für die Ein-Teilchen-Situation) „Orbitale". $E$ ist der *Eigenwert* zu der betreffenden Funktion und zum Operator $\hat{H}$. Glg. 4.24 ist eine *Eigenwert-Gleichung*.[51]

Beachten Sie: Es kommt vor, dass es zu einem bestimmten Eigenwert mehrere Eigenfunktionen gibt. Diese bezeichnet man dann als *entartet* (genauer: Energie-entartet, weil es sich um einen Energie-Eigenwert handelt).

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung kommt wesentlich häufiger vor als die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung. Wenn im Folgenden von der „Schrödinger-Gleichung" die Rede ist, ist stets die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung gemeint.

Merke

- Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lautet $\hat{H}\psi = E\psi$.
- Die (zeitunabhängige) Schrödinger-Gleichung ist eine Eigenwert-Gleichung. Die betreffenden Funktionen sind die Eigenfunktionen (*Orbitale*)[52]. $E$ ist der Energie-Eigenwert. Die Orbitale zu finden, ist eine zentrale Aufgabe der Computer-Chemie.

### *4.7 Teilchen im Kasten, Delokalisations-Energie*

Wir schreiten an dieser Stelle forsch voran und wenden die Schrödinger-Gleichung auf ein besonders einfaches Potential an, nämlich das Kastenpotential. Wir betrachten zunächst eine unendlich hohe Wand. Das Potential hat dann den Wert null innerhalb des Kastens (der Länge $L$) und den Wert $\infty$ außerhalb (Abb. 4.7). Wie sich zeigen wird, sind die Lösungen der Schrödinger-Gleichung *stehende Wellen* wie bei der schwingenden Saite auch. Wir betrachten zunächst das Kasten-Innere. Dort ist $V(x) = 0$. Wir versuchen unser Glück mit dem Ansatz[53]

Glg. 4.25

$$\psi(x,t) = \psi_0 \exp\left(-i\left(\omega t - kx\right)\right)$$

Einsetzen in Glg. 4.23 zeigt, dass diese Funktion die Schrödinger-Gleichung löst, falls die beiden Parameter $\omega$ und $k$ verknüpft sind durch die Relation

Glg. 4.26

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Gemäß Glg. 4.26 haben wir zu gegebener Energie $E = \hbar\omega$ zwei verschiedene Werte für $k$ zur Verfügung, nämlich

Glg. 4.27

$$k = \pm\sqrt{2mE}$$

---

[51] Wir greifen an dieser Stelle vor zu der Frage, was die Energie eines Elektrons sei, welches sich *nicht* in einem Eigenzustand zum Hamilton-Operator befindet. Für ein solches Elektron hat eine Messung der Energie nicht immer das dasselbe Ergebnis. Die Messergebnisse bilden eine Verteilung. Der Mittelwert dieser Verteilung ist $\int\psi^* H \psi dV$ (in Bracket-Schreibweise: $\langle\psi|H|\psi\rangle$. Dies ist der *Erwartungswert* (Abschnitt 9.1). Erwartungswerte gibt es auch für alle anderen Messgrößen.

[52] Die Orbitale sind die Eigenfunktionen der *Ein-Teilchen*-Wellenfunktionen. Die Eigenzustände von Mehr-Teilchen-Systeme heißen nicht Orbital.

[53] Wir schreiben immer noch $\exp(-i\omega t)$ statt $\exp(i\omega t)$, damit das Vorzeichen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung mit der Mehrheits-Meinung in der Literatur übereinstimmt. An anderer Stelle schreiben wir auch $\exp(i\omega t)$.

Wir kommen jetzt zu den Randbedingungen. An dieser Stelle müssen wir etwas vage argumentieren, weil es keine unendlich hohen Potentiale gibt und weil weiterhin ein Potentialtopf keine unendlich steilen Wände haben kann. Die Potentialwand ist sehr hoch und sehr steil. Deshalb muss die Wellenfunktion jenseits der Wand einen Wert von nahezu null haben. Wenn das Elektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit jenseits der Wand hätte, wäre der Term $V(x)\psi$ in der Schrödinger-Gleichung sehr groß. Das lassen wir nicht zu und formulieren die Randbedingungen als

Glg. 4.28

$$\psi(x<0)=0$$
$$\psi(x>L)=0$$

Mit dieser Setzung hat die Wellenfunktionen einen Knick am Rand des Kastens. Dieser Knick wird abgerundet, sobald man dem Potential eine endliche Flankensteilheit zuschreibt.

Die Randbedingung aus Glg. 4.28 kann mit einer einzelnen propagierenden Welle wie in Glg. 4.6 angegeben nicht erfüllt werden. Aber wir haben ja zwei Werte für $k$ zu Verfügung. Wir können aus einer vorwärts laufenden Welle und einer rückwärts laufenden Welle mit gleichem $|k|$ durch Überlagerung eine stehende Welle erzeugen. Es wird sich als günstig erweisen, mit dem Sinus (statt dem Cosinus) zu arbeiten. Deshalb addieren wir diese beiden Wellen nicht einfach, sondern kombinieren die beiden propagierenden Wellen als[54]

Glg. 4.29

$$\psi(x)=\psi_0\frac{1}{2\mathrm{i}}\left(\exp(\mathrm{i}kx)-\exp(-\mathrm{i}kx)\right)=\psi_0\sin(kx)$$

Den Faktor $\exp(-\mathrm{i}\omega t)$ haben wir gekürzt. Im Gegensatz zu propagierenden Wellen haben stehende Wellen Knoten, an denen die betreffende Funktion zu allen Zeiten den Wert Null annimmt. Die Funktion $\psi(x)$ hat Knoten bei $x = 0$ und bei $x = L$, wenn $L$ ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge ist. Wenn wir von der Wellenlänge $\lambda$ auf die Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$ umrechnen, erhalten wir die Bedingung:

Glg. 4.30

$$k_n=\frac{n\pi}{L}$$

$n - 1$ ist die Anzahl der Knoten. $n$ ist weiterhin der Moden-Index, auch *Quantenzahl* genannt. Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind also

Glg. 4.31

$$\psi_n=\psi_{n,0}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

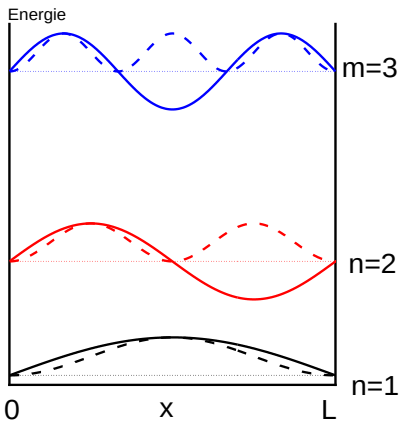



**Abb. 4.7**
Das Teilchen im Kasten. Gezeigt sind drei Wellenfunktionen, welche die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für das Kastenpotential lösen. Die horizontalen gepunkteten Linien bezeichnen zu gehörigen Energien. Gestrichelt gezeigt sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten.

Diese Funktionen heißen auch *Zustände*. Statt $\psi_n$ nennt man die Zustände auch $|n\rangle$. Diese Schreibweise wird nachfolgend zu Glg. 19.27 erklärt. Nachdem nur diskrete Werte für den Wellenvektor zugelassen sind, gilt das gleiche auch für die Energie. Aus Glg. 4.26 folgern wir

[54] Siehe die Euler-Relation, Abschnitt 4.1.

Glg. 4.32

$$E_n = \hbar\omega_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}$$

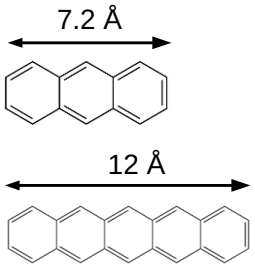



**Abb. 4.8**
Wir betrachten das Anthracen-Molekül (oben) und das Pentacen-Molekül (unten) als eindimensionale Kästen mit den angegebenen Längen.

Beachten sie den Unterschied zu Glg. 2.3. Die Schwingungsfrequenz ist hier *quadratisch* in *n*, weil die Dispersionsrelation quadratisch in *k* ist (weil die Energie quadratisch vom Impuls abhängt). Für die transversale Schallwelle auf einer Saite ist dies anders. Für Schallwellen ist im Grenzfall großer Wellenlängen ω proportional zu *k*.

Der Umstand, dass die Energie-Eigenwerte einen Faktor $L^2$ im Nenner haben, geht auf die *Delokalisations-Energie* zurück. Falls die Potential-Form fest ist, kann man die Delokalisations-Energie experimentell nur als Energie-Differenz zwischen dem Grund-Zustand und den angeregten Zuständen beobachten. Falls aber die Potentialform variabel ist (z.B. aufgrund von mechanischer Deformation) oder falls ein Elektron zwischen verschiedenen Kästen hin- und herspringen kann, ist die Delokalisations-Energie auch aus dem Vergleich der verschiedenen Grundzustands-Energien zu entnehmen.

Die Existenz diskreter Energie-Niveaus wird oft als ein Ausdruck der Quantisierung aufgefasst. Aus den diskreten Energie-Niveaus folgen die diskreten Absorptions- und Emissionslinien in der Spektroskopie und diese haben seinerzeit bei der Entwicklung der QM eine große Rolle gespielt. Beachten Sie aber, dass man diskrete Resonanzfrequenzen durchaus auch aus der klassischen Physik kennt. Wir haben den Fall der schwingenden Saite vorgerechnet; es gibt viele weitere Beispiele. Ein Spektrum von diskreten Energie-Eigenwerten und korrespondierenden diskreten Frequenzen ist in erster Linie ein Charakteristikum von partiellen Differentialgleichungen mit Randbedingungen. Solche Randwert-Probleme sind z.B. auch in der Akustik weit verbreitet. Es gibt durchaus einen Zusammenhang zwischen den Linien-Spektren und der Quantisierung im Sinne von Abschnitt 2, aber man sollte aber die Existenz von diskreten Energie-Eigenwerten nicht mit der Quantisierung gleichsetzen.

Die bisherigen Ergebnisse zum Kastenpotential sind in Abb. 4.7 zusammengefasst. Solche Diagramme werden oft gezeigt. Die schwarze Linie stellt das Potential (hier: das Kastenpotential) dar. Die horizontalen Linien entsprechen den Energie-Eigenwerten. Um jede horizontale Linie herum ist die Eigenfunktion angegeben. In der Regel kann man die Phase so wählen, dass die Eigenfunktion rein reell wird. Dann braucht man sich um einen Imaginärteil keine Gedanken machen. Bisweilen wird auch noch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ($\rho = |\psi|^2$) eingezeichnet. Abb. 4.7 ist eng verwandt mit den „Termschemata“. Termschemata enthalten horizontale Linien für die verschiedenen Orbitale. Man rechnet die Energie oft in Wellenzahlen um, indem man durch *hc* teilt (Abschnitt 6). Neben den Linien notiert man die Quantenzahlen (hier *n*). Für Moleküle gibt es oft mehrere Quantenzahlen. In solchen Termschemata ordnet man bisweilen die Energie-Eigenwerte horizontal nach den verschiedenen Quantenzahlen (z.B. nach dem Drehimpuls oder dem Gesamt-Spin). Dies ergibt dann mehrere Spalten (Abschnitt 6). Weiterhin zeichnet man erlaubte Übergänge zwischen den verschiedenen Energie-Niveaus als Pfeile ein. Erlaubte und verbotene Übergänge werden in Abschnitt 11.3 besprochen.

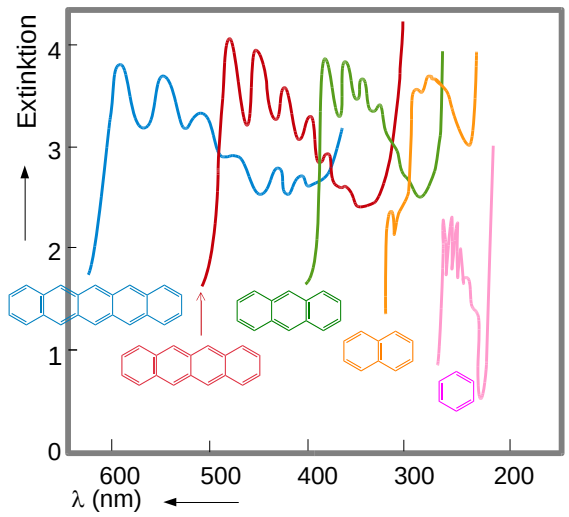



**Abb. 4.9**
Absorptionsspektren von Aromaten verschiedener Länge (in der Zeichnung skizziert).
Zur Definition der Extinktion („ε“) s. Glg. 8.8
*Adapiert aus: H. Haken, H.C: Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen, Springer 2002*

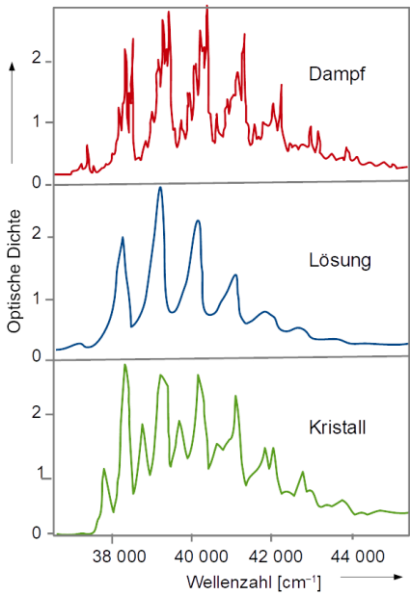



**Abb. 4.10**
Das Absorptions-Spektrum von Benzol hängt von der Umgebung ab.
Die x-Achse zeigt die Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$.
Die Wellenzahl ist proportional zum Energie-Unterschied zwischen Ausgangs- und Zielniveau ($\tilde{\nu}=\Delta\varepsilon/(hc)$)
*Adapiert aus: H. Haken, H.C: Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen, Springer 2002*

Das Kastenpotential ist sicherlich einfach, aber schon dieses einfache Modell liefert uns für die Absorptionsspektren von großen aromatischen Molekülen die korrekte Größenordnung und korrekte Trends beim Vergleich verschiedener Moleküle. Wir betrachten das Anthracen-Molekül und das Pentacen Molekül (Abb. 4.8). Beide Moleküle haben ein delokalisiertes π-Elektronensystem. Vereinfachend tun wir so, als seien die Moleküle eindimensional, als seien die Valenz-Elektronen unabhängig voneinander, und als sei das Potential, in dem sie sich bewegen, ein Kastenpotential. Wir hoffen, eine Verbindung herstellen zu können zwischen dem Termschema aus Abb. 4.7 und den Absorptionsspektren aus Abb. 4.9. Dazu müssen wir diese Spektren zunächst gedanklich etwas vereinfachen. Die Absorptionsspektren sind ja keinesfalls Linienspektren. Es sind „Bandenspektren“ mit einer recht komplexen Struktur.[55] Wir können sie aber auf Linienspektren zurückführen, indem wir uns klarmachen, dass die Absorption eines Photons nicht nur ein Elektron anregt, sondern darüber hinaus auch das Molekül in Schwingungen versetzt (Abb. 4.10, Abb. 4.11). Man spricht von einer *vibronischen* (einer simultanen *vibr*atorischen und elektr*onischen*) Anregungen. Den Schwingungsanteil ignorieren wir einfach und gehen davon aus, dass die rechte Kante eines

[55] Der Begriff „Bande“ hat zwei verwandte aber nicht völlig identische Bedeutungen. In der „Bändertheorie“ (Abb. 2.9) werden Elektronen betrachtet, die über viele Atome hinweg delokalisiert sind. Die Anzahl der Zustände steigt exponentiell mit der Anzahl der beteiligten Atome. (Das ist nicht trivial. Erinnern Sie sich daran, dass $N$ Spins insgesamt $2^N$ Möglichkeiten haben, Anordnungen von ↑ und ↓.zu realisieren.) Die Banden in der Zustandsdichte führen zu Banden in den Absorptionsspektren. Die einzelnen „Linien“ liegen so unglaublich dicht, dass es im engeren Sinn unmöglich ist, sie als diskrete Linien spektroskopisch aufzulösen.
Moleküle und Ansammlungen von Molekülen haben bisweilen auch dann sehr viele Energie-Niveaus, wenn sie nicht der Bändertheorie unterliegen. Von einem gewöhnlichen Spektrometer werden die einzelnen Linien nicht aufgelöst. Man spricht auch dann von Banden. Für diese Proben *kann* man jedoch – mit erheblichem Aufwand – die einzelnen Linien sichtbar machen. Den Absorptionsbanden im letzteren Sinne (z.B. in Abb. 4.9 zu sehen) liegen keine Bänder im Sinne der Bändertheorie zugrunde.

Spektrums (also der Peak mit längsten Wellenlänge) in etwa der elektronischen Anregung entspricht. Die betreffende Wellenlänge ist 380 nm für Anthracen und 580 nm für Pentacen. Diese beiden Zahlen versuchen wir mit dem Modell des Teilchens im Kasten zu reproduzieren.

Wir vermuten, dass die Anregung vom Grundzustand (mit $n = 1$) zum ersten angeregten Zustand (mit $n = 2$) führt. Die Energiedifferenz ist[56]

Glg. 4.33

$$\Delta\varepsilon_{2\leftarrow 1} = \frac{3h^2}{8mL^2}$$

Wir teilen durch $h$, um die Frequenz zu erhalten. Weiterhin rechnen wir von der Frequenz auf die Wellenlänge ($\lambda = c/\nu$) um und erhalten

Glg. 4.34

$$\lambda_{abs} = \frac{c}{\Delta\nu_{21}} = \frac{8}{3}\frac{cmL^2}{h}$$

c

**Abb. 4.11**
Den elektronischen Niveaus sind Schwingungsniveaus überlagert. Diese erzeugen ein Bandenspektrum.[55]

Die Naturkonstanten $c$ und $h$ in Glg. 4.34 sind bekannt. Die Breite eines Phenylrings wird mit etwa 2.4 Å abgeschätzt. Damit wird $L$ zu etwa 7.2 Å für Anthracen und zu etwa 12 Å für Pentacen (Doppelpfeile in Abb. 4.8). Für die Masse setzen wir die Masse des Elektrons von $9.1\cdot10^{-31}$ kg ein und erhalten die Werte $\lambda_{abs} = 565$ nm für Anthracen und $\lambda_{abs} = 1570$ nm für Pentacen. Wir sind den experimentellen Werten bis auf etwa einen Faktor 2 nahegekommen. Beachten Sie erneut, wie einfach dieses Modell ist. Eine bessere Übereinstimmung wäre reiner Zufall.

Vergegenwärtigen Sie sich nochmals die Argumentationskette. Der Satz: „Ein großes Molekül absorbiert bei großen Wellenlängen“ greift zu kurz. Es gibt keinen direkten Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des Lichts und der Größe des Moleküls. Der Zusammenhang wird hergestellt durch die *Wellenlänge des Elektrons im Kasten*. Diese Wellenlänge hängt mit der Energie des Elektrons zusammen, und die Differenzen zwischen verschiedenen elektronischen Energien führen zu den Absorptionswellenlängen.

Neben der quantitativen Übereinstimmung zwischen Modell und experimentellen Spektren ist immer die Frage, ob das Modell bestimmte Trends wiedergibt. Der hier zu reproduzierende Trend ist, dass die größeren Moleküle die langwelligere Absorptionskante haben. Dies liegt daran, dass die Energie-Eigenwerte in Glg. 4.32 einen Faktor $L^2$ im Nenner haben. Je größer der Kasten, desto kleiner sind alle Energien und damit auch alle Differenzen zwischen Energien (alle Übergangsenergien). Dies letzte Ergebnis ist von allgemeiner Bedeutung. Die Ursache für diesen Zusammenhang zwischen Molekülgröße und Elektronen-Energien ist die *Delokalisations-Energie*. Je weiter im Roten ein bestimmter Farbstoff absorbieren soll, desto größer muss das Molekül sein. Farbstoffe, die im Sichtbaren absorbieren und re-emittieren, sind stets große Moleküle mit delokalisierten π-Elektronen. Kleinere Moleküle absorbieren nur im UV. Dass die Moleküle so groß sind, ist ein Nachteil, wenn man sie als Fluoreszenz-Sonden verwenden will. Fluoreszierende Moleküle sind außerordentlich wichtig in der Analytik und Bioanalytik. Man färbt eine Probe an und hofft, dass der Farbstoff lediglich ein Reporter ist, der das Verhalten der Probe nicht verändert. Nachdem Farbstoff-Moleküle aber oft große Moleküle sind, ist diese Hoffnung nicht immer berechtigt.

[56] Machen Sie sich an dieser Stelle klar, dass nur *Differenzen* zwischen Energien experimentell bestimmbar sind. Wenn von absoluten Energien die Rede ist, besteht immer ein Vorverständnis über einen Referenzzustand (oft der Grundzustand, manchmal auch das Vakuum-Niveau).

Die Delokalisations-Energie ist von übergreifender Bedeutung. Sie folgt aus der Wellennatur der Elektronen. Nochmals die Kausal Kette: Ein kurzer Kasten bedingt eine kurze Wellenlänge von $\psi$. Wegen $p = \hbar k$ hat das Elektron dann einen großen Impuls und eine große kinetische Energie ($L \searrow \Rightarrow \lambda \searrow \Rightarrow k \nearrow \Rightarrow p \nearrow \Rightarrow E_{kin} \nearrow$).

Eine solche Kausalkette gilt für alle Potentiale. Wir stellen diesen Sachverhalt hier in den Kontext der Unschärferelation (die wir nicht herleiten.) Für beliebige Wellenfunktionen gibt es stets eine Ortsunschärfe ($\Delta x$) und eine Impulsunschärfe ($\Delta p$). Wie Heisenberg zeigen konnte, gilt für das Produkt aus beiden die *Unschärfe-Relation*, $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ (Abschnitt 4.3). Wenn das Potential ein scharfes Minimum hat, ist die Ortsunschärfe des Elektrons $\Delta x$ klein. Wegen der Unschärfe-Relation ist dann die Impuls-Unschärfe $\Delta p$ – und deshalb auch das mittlere Impulsquadrat $\langle p^2 \rangle$ – groß ($\Delta x \searrow \Rightarrow \Delta p \nearrow \Rightarrow \langle p^2 \rangle \nearrow \Rightarrow \langle p^2 \rangle / 2m \nearrow \Rightarrow E_{kin} \nearrow$). Die Delokalisations-Energie kennt man z.B. vom Benzol-Molekül. Das Molekül kann die Energie seines elektronischen Grundzustands senken, wenn es einige seiner Elektronen über den Ring hinweg delokalisiert. Man kennt die Delokalisation auch von der metallischen Bindung. Das Metall senkt die Energie der Elektronen auf den äußeren Schalen, in dem es diese Elektronen in ein delokalisiertes „Elektronengas“ abgibt. Die „metallische Bindung“ beruht zu einem großen Teil auf der Delokalisation. Die metallische Bindung ist ungefähr so stark wie die kovalente und die ionische Bindung (einige 100 kJ/mol).

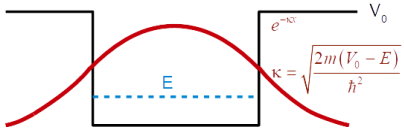



**Abb. 4.12**
Wenn die Wand endliche Höhe hat, dringt die Wellenfunktion in die Wand ein.

Wir werden nun etwas realistischer und betrachten einen Kasten mit endlich hohen Wänden. Für einen solchen Kasten muss die Wellenfunktion an der Kante nicht auf null abfallen, denn das Potential ist auch nicht unendlich hoch. Wir müssen nun die Schrödinger-Gleichung in drei separaten Bereichen lösen. Die Lösung in der Mitte sieht aus wie vormals. Es handelt sich um eine stehende Welle. In den Randbereichen rechts und links hat die Lösung dann, wenn der Energie-Eigenwert tiefer liegt als das Potential außerhalb des Kastens $V_0$, die Form einer *Exponentialfunktion*. Sei der Energie-Eigenwert $E$ gegeben. Einsetzen von $E$ in die Schrödinger-Gleichung führt zu

Glg. 4.35

$$\text{Im Kasten:} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{-2mE}{\hbar^2}\psi \qquad \Rightarrow \psi(x) \propto \exp(\pm ikx), \qquad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$\text{Außerhalb:} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{-2m}{\hbar^2}(E - V_0)\psi \quad \Rightarrow \quad \psi(x) \propto \exp(\pm \kappa x), \qquad \kappa = ik = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

Innerhalb des Kastens haben wir wie vormals zwei Werte für $k$, welche wir auch benötigen, um eine stehende Welle zu erzeugen. Von den zwei Werten für $\kappa$ außerhalb des Kastens kann jeweils einer der beiden ausgeschlossen werden, weil die Wellenfunktion im Unendlichen auf null abfallen muss. Es bleibt der positive Wert übrig für die linke Seite ($\exp(\kappa x) \to 0$ für $x \to -\infty$) und der negative Wert übrig für die rechte Seite ($\exp(-\kappa x) \to 0$ für $x \to +\infty$). Bisweilen schreibt man auch $\psi(x) \propto \exp(-x/\xi)$ statt $\psi(x) \propto \exp(-\kappa x)$. Dann ist $\xi = 1/\kappa$. $\xi$ ist die Eindringtiefe in die Wand. $\xi$ ist gegeben als $\hbar/(2m(V_0 - E))^{1/2}$.

Die Bestimmung des Energie-Eigenwerts aus den Randbedingungen ist mühsamer als beim Kasten mit unendlicher Höhe. $\psi$ und $d\psi/dx$ müssen beide am Rand des Kastens stetig sein. Dies ist nur für bestimmte Werte von $E$ möglich. Die Rechnung, die von dieser Bedingung zu den Eigenwerten und Orbitalen führt,

ist nicht wirklich schwer, aber umständlich. Wir verweisen auf das Buch von Wedler.[57] Abb. 4.12 zeigt den Grundzustand. *Wesentlich ist hier, dass die Welle in die Wand eindringt.* Ein Vorgriff: Sollte die Wand endliche Breite haben, muss man sich Gedanken machen, wie die Lösung auf der anderen Seite der Wand aussieht. Darauf kommen wir in Abschnitt 4.8 zurück, wenn wir den Tunneleffekt besprechen.

Eine Randbemerkung: Einen exponentiellen Abfall einer Welle hinter einer Grenzfläche kennt man auch aus der Totalreflektion. Wenn ein Lichtstrahl unter flachem Winkel auf den Boden eines Prismas trifft, dann ist die Normal-Komponente des Wellenvektors jenseits des Prismenbodens imaginär. Die Welle fällt deshalb exponentiell ab. Wenn sich hinter dem Prismenboden ein nicht-absorbierendes Dielektrikum befindet und wenn die Dicke dieses Dielektrikums größer ist als die Eindringtiefe der Welle (letztere von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts), dann wird die gesamte Energie der Welle am Prismenboden reflektiert. Deshalb spricht man von Totalreflektion. Wenn sich hinter dem Prismenboden ein sehr dünner Spalt befindet und wenn sich jenseits des Spalts ein weiteres hochbrechendes Medium befindet, dann „tunnelt" das Licht durch die niegrigbrechende Barriere hindurch. Wenn sich jenseits des Prismenbodens ein absorbierendes Medium befindet, sieht man dessen Absorptionslinien im reflektierten Strahl. Man spricht von ATR-Spektroskopie („ATR" für „attenuated total internal reflection").

Das Kastenpotential im engeren Sinne spielt in der Chemie eine untergeordnete Rolle. Vieles von dem, was man am Kastenpotential mit wenig Algebra verstehen kann, lässt sich aber zwanglos auf die anderen Potentiale übertragen. Als einen Vorgriff zeigen wir in Abb. 4.13 die Energie-Eigenwerte und Eigenfunktionen zum Parabel-Potential. Genau wie beim Teilchen im Kasten steigt nach oben hin die Anzahl der Knoten an. Am Rand laufen die Funktion glatt aus, weil das Potential keine scharfe Kannte hat. Ungefähr so sehen viele Eigenfunktionen aus.

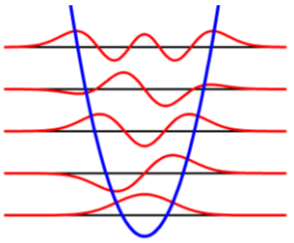


**Abb. 4.13**
Energie-Eigenwerte und zugehörige Eigenfunktionen zum Parabelpotential.

Das wichtigste Ergebnis dieser Behandlung ist, dass die Orbitale *diskret und abzählbar* sind. Dies ist für die Berechnung der Zustandssumme (Abschnitt 6) wichtig. Unter welchen Bedingungen genau das Spektrum des Hamilton-Operators (die Menge der Eigenwerte) diskret ist, wird in der Funktional-Analysis behandelt. Wir lassen die Details aus. Das Spektrum der Energie-Eigenwerte ist im Wesentlichen dann diskret, wenn Randbedingungen die Wellenfunktionen räumlich begrenzen. Es gibt ein Gegenbeispiel: Das Spektrum des Hamilton-Operators für Wellen im freien Raum ist *nicht* diskret. Die Energie-Eigenwerte sind gegeben als $E_{kin} = \hbar^2 k^2/(2m)$ und die möglichen Wellenvektoren bilden ein kontinuierliches Spektrum. Aber wir hatten ja die ebenen Wellen aus der Diskussion ausgeschlossen.

Merke

- Räumliche Beschränkungen führen zu einem *diskreten* Satz von Energie-Eigenwerten und Energie-Eigenfunktionen (Orbitalen).
- Die Orbitale werden nach *Quantenzahlen* sortiert, welche oft die Anzahl der Knoten der Lösung angeben.
- Zum Kastenpotential: Weil die Energie-Eigenwerte das Quadrat der Kastenlänge im Nenner haben, absorbieren größere Moleküle bei größeren Wellenlängen.
- Das Sinken der Energie mit steigender Kastenlänge ist eine Konsequenz der *Delokalisation*.
- Wenn der Kasten endlich hohe Wände hat, *dringt die Wellenfunktion in die Wand ein*.

[57] Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH: 1997.

## *4.8 Der Tunneleffekt*

Wir haben in Abschnitt 4.7 gefunden, dass ein Teilchen in einem Kasten mit endlich hohen Wänden zu einem gewissen Grad in die Wand eindringt. Das wirft die Frage auf, was passiert, falls die Wand eine endliche Dicke hat und falls die Wellenfunktion bis in den Bereich jenseits der Wand hinein reicht. Was dann passiert, hängt grundsätzlich davon ab, was sich hinter der Wand befindet. Wenn sich dort eine zweite Potentialmulde befindet, dann hat man im Effekt ein Doppelmulden-Potential (oder auch ein 3-fach-Mulden-Potential) und man kann erneut die Energie-Eigenfunktionen suchen. Oft befindet sich aber hinter der Wand entweder ein offener Raum oder ein Raum, in dem sich viele weitere Teilchen befinden. Der offene Raum ist es z.B. beim α-Zerfall. Hier tunneln Helium-Kerne aus einem Uran-Kern (oder einem anderen schweren Kern) hinaus. Sie bilden dann α-Strahlung, über deren weiteres Schicksal man nur Vermutungen anstellen kann. Aus dieser α-Strahlung wird aber praktisch niemals ein neuer Eigenzustand. Bisweilen tunneln auch Elektronen aus einem Molekül in eine Elektrode hinein. Auch dann ist das weitere Schicksal der Elektronen durchaus unklar, aber sie bilden in der Regel nicht einen neuen Energie-Eigenzustand.

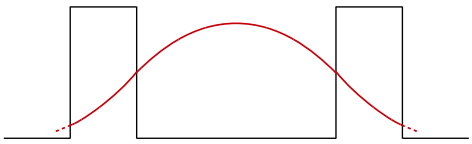


**Abb. 4.14**
Eigenfunktion des Teilchens zwischen zwei Barrieren. Jenseits der Barrieren ist die Situation insofern etwas unklar, als die Anwendbarkeit der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung nicht gesichert ist.

In diesen Fällen muss man davon ausgehen, dass es früher oder später zu einer Messung im Sinne von Abschnitt 9.1 kommt und dass die Wellenfunktion dann entsprechend dem Mess-Ergebnis „kollabiert“. Für den Tunneleffekt darf man sich das so vorstellen, dass die Umgebung in vielen und häufigen Messungen dem System die Frage stellt, ob sich das Partikel außerhalb des Kastens befinde oder nicht. Wenn das Teilchen sich außen befindet, hat das Teilchen die Wand „durchtunnelt“. Da der Ausläufer der Wellenfunktion jenseits der Wand nur kleine Werte hat, wird eine gewisse Zeit verstreichen, bis das Tunnelereignis eintritt. Für Kern-Zerfälle kann diese Zeit Nanosekunden oder auch viele Milliarden Jahre betragen. Es sei nochmals betont, dass eine wirklich saubere Behandlung des Problems diffizil ist, weil man innerhalb des Kastens die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung anwendet und eine Eigenfunktion sucht, weil es aber außerhalb des Kastens diese Eigenfunktion nicht gibt. Das Tunneln ist ein seltener, nicht-stationärer Prozess.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit sinkt mit steigender Höhe der Barriere, mit steigender Breite der Barriere und mit steigender Masse des Teilchens. Wegen der kleinen Elektronenmasse tunneln Elektronen recht häufig. Protonen tunneln ebenfalls bisweilen. Insbesondere können sie zwischen den beiden Mulden eines Doppelmulden-Potentials – das letztere z.B. gegeben durch eine Wasserstoff-Brückenbindung – hin und her tunneln („Grotthuß Mechanismus“, Abb. 4.15). Größere Atome oder gar Moleküle tunneln selten. Makroskopische Körper tunneln so gut wie nie.

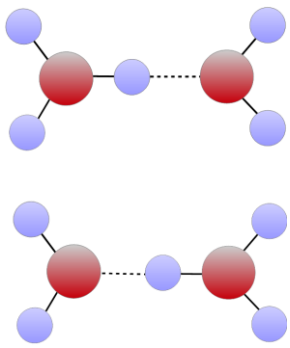


**Abb. 4.15**
Gemäß Grotthuß tunneln Protonen, die Teile von H-Brücken in Wasser sind, von der einen zu anderen Seite und tragen so zur elektrischen Leitfähigkeit bei.

Verwechseln Sie nicht den Tunneleffekt mit der thermisch aktivierten Überwindung einer Barriere. Thermisch aktivierte Prozesse finden am absoluten Nullpunkt nicht statt, der Tunneleffekt aber schon.

Merke

– Wenn Teilchen in eine Wand eindringen können, können sie die Wand auch durchtunneln.

– Die Tunnelwahrscheinlichkeit sinkt mit der Höhe der Barriere, der Breite der Barriere und der Masse des Partikels. Sie ist unabhängig von der Temperatur (und unterscheidet sich so von der Wahrscheinlichkeit eines thermisch aktivierten Prozesses).

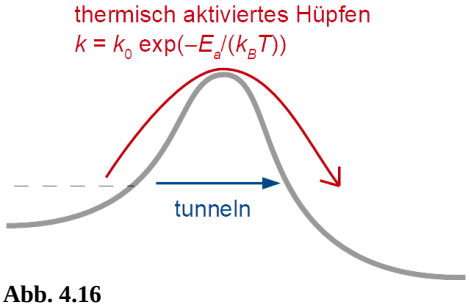



**Abb. 4.16**
Im Gegensatz zum thermisch aktivierten Hüpfen hängt die Rate von Tunnelprozessen nicht von der Temperatur ab.

### 4.9 *Zweidimensionaler Kasten und Symmetrie*

Wir betrachten jetzt den zweidimensionalen rechteckigen Kasten. (Wir könnten genauso gut den 3D-Kasten betrachten. Alle Formeln übertragen sich.) Seien die Seitenlängen $L_x$ und $L_y$. In zwei Dimensionen ist der Hamilton-Operator gegeben als

Glg. 4.36

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)$$

Das Potential entfällt, weil es im Kasten-Inneren null ist. Wir vermuten, dass man die Lösung als ein Produkt zweier Funktion $X$ und $Y$ schreiben kann, die einzeln nur von $x$ und $y$ abhängen. Man sagt dann: $\psi$ *faktorisiert*:[58]

Glg. 4.37

$$\psi(x,y) = X(x)Y(y)$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung liefert

Glg. 4.38

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)XY = \frac{-\hbar^2}{2m}\left(Y\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + X\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}\right) = E\ XY$$

Im zweiten Schritt wurde benutzt, dass $X$ nur von $x$ und weiterhin $Y$ nur von $y$ abhängt. Wir teilen durch $XY$ und sortieren um:

Glg. 4.39

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = E + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y}\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}$$

Nachdem die linke Seite nur von $x$, die rechte Seite aber nur von $y$ abhängt, müssen beide Seiten gleicht einer Konstanten (der „Separations-Konstanten“) sein. Wir nennen Sie $E_x$. Es gilt

Glg. 4.40

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = E_x X$$

Vertauschen von $X$ und $Y$ führt zu einer analogen Gleichung für $Y$. Die Gesamt-Energie ist die Summe von $E_x$ und $E_y$.

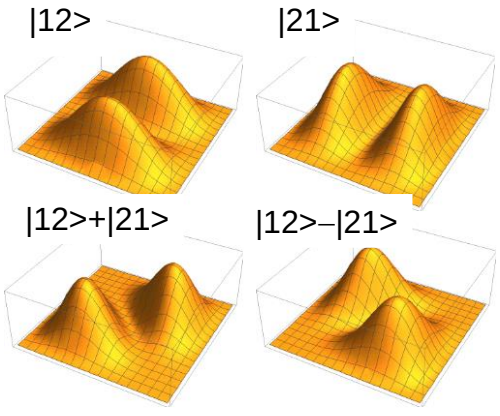



**Abb. 4.17**
Oben: Betragsquadrate zweier entarteter Eigenfunktionen im quadratischen Kasten. Unten: Die Überlagerung der beiden oberen Funktionen führt zu Funktionen mit eine Knotenlinie an der Diagonalen. Diese Funktionen sind ebenfalls Eigenfunktionen.

[58] Eine ähnliche Faktorisierung nimmt man in der klassischen Mechanik vor, wenn eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho$ von zwei oder mehr Variablen abhängt und die Variablen „unkorreliert“ sind. Es ist dann $\rho(x,y) = \rho(x)\cdot\rho(y)$.

**Kasten 4.1**: Weitere Beispiele für die Faktorisierung
Im Rahmen eines Vorgriffs vertiefen wir die Faktorisierung noch etwas. Im quadratischen Kasten war die Faktorisierung ($\psi(x,y) = X(x)\cdot Y(y)$) Ausdruck der Tatsache, dass die Bewegungen entlang von $x$ und $y$ unabhängig voneinander erfolgen. Es gilt dann $E_{kin,tot} = E_{kin,x} + E_{kin,y}$.
Wir werden bei der Behandlung des sphärisch-symmetrischen Potentials schreiben $\psi_{tot}(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot Y(\theta,\varphi)$. $R$ und $Y$ sind der Radialanteil und der Winkelanteil. Der Radialanteil beschreibt die Schalen. Der Winkelanteil beschreibt den Unterschied zwischen den s-, den p-, den d- und den f-Orbitalen.
Es wird sich später zeigen, dass Elektronen einen Spin (einen Eigendrehimpuls) haben. Vereinfachend wird man schreiben $\psi_{tot}(r,s) \approx \psi_{Raum}(r)\cdot\sigma(s)$. $\sigma$ wird der Spinanteil sein. Diese Faktorisierung gilt aber nur approximativ. Sie vernachlässigt die Spin-Bahn-Kopplung (Abschnitt 14).
Bei der Behandlung des 2-Teilchen-Problems könnte man versucht sein zu schreiben $\psi_{tot}(r_1,r_2) = \psi_1(r_1)\cdot\psi_2(r_2)$. Dieses Produkt heißt auch „Hartree-Produkt". Hier macht die Faktorisierung meistens keinen Sinn, denn sie würde ausdrücken, dass die Bewegung der beiden Teilchen unabhängig voneinander sei. Genau das ist aber in den interessanten Fällen nicht der Fall. Ein weiteres Problem sind die Verschränkungen.

Die Faktorisierung führt also zu einer *Separation* der Schrödinger-Gleichung in zwei Gleichungen. Dies vereinfacht das Problem natürlich erheblich. Einen solchen *Separations-Ansatz* wird man immer versuchen. Wir werden später nach dem gleichen Verfahren für kugelsymmetrische Potentiale den Radial-Anteil und den Winkel-Anteil separat behandeln. Manchmal (aber nicht immer) kann man den Raum-Anteil und Spin-Anteil einer Wellenfunktion separat behandeln. Manchmal (aber längst nicht immer) kann man eine Wellenfunktion zweier Partikel $\psi(r_1,r_2)$ als ein Produkt $\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)$ schreiben und die Faktoren separat abarbeiten.

Die Lösungen zu Glg. 4.40 kennen wir bereits. Wir schreiten direkt zu dem Produkt ($\psi = XY$) voran:

Glg. 4.41

$$\psi(x,y) = \psi_0 \sin\frac{n_x \pi x}{L_x}\sin\frac{n_y \pi y}{L_y}$$

Nachdem das Problem zweidimensional ist, gibt es auch zwei Quantenzahlen $n_x$ und $n_y$. Die Energie-Eigenwerte sind

Glg. 4.42

$$E_{nx,ny} = \frac{h^2}{8\mu}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right)$$

Für den quadratischen Kasten haben die Energien $E_{12}$ und $E_{21}$ denselben Wert. Man sagt: Die beiden Eigenfunktionen sind *entartet*. Einer Entartung liegt oft eine Symmetrie zugrunde. In diesem Fall ist es die Invarianz der Geometrie unter Vertauschung von $x$ und $y$.

Wenn man Eigenzustände zu verschiedenen Energien überlagert, ist die resultierende Wellenfunktion nicht mehr Eigenfunktion. Dies ist anders, wenn die Ausgangsfunktionen entartet sind, also denselben Energie-Eigenwert haben. *Dann sind auch die Superpositionen Eigenfunktionen.* Betrachte als Beispiel den quadratischen Kasten. Für dieses Potential sind die Funktionen mit $n_x = 1$, $n_y = 2$ (der Zustand |12>) und $n_x = 2$, $n_y = 1$ (der Zustand |21>) entartet.[59] Wir können diese Funktionen addieren und gelangen zu

Glg. 4.43

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|12\rangle + |21\rangle\right) = \psi_0\left(\sin\frac{\pi x}{L}\sin\frac{2\pi y}{L} + \sin\frac{2\pi x}{L}\sin\frac{\pi y}{L}\right)$$

[59] Wir haben mit der Bezeichnung |12> statt $\psi_{12}$ einen Vorgriff auf die Bracket-Schreibweise gemacht, Text vor Glg. 19.27.

Wir könnten sie auch subtrahieren:

Glg. 4.44

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|12\rangle - |21\rangle\right) = \psi_0\left(\sin\frac{\pi x}{L}\sin\frac{2\pi y}{L} - \sin\frac{2\pi x}{L}\sin\frac{\pi y}{L}\right)$$

Glg. 4.6 zeigt oben die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die beiden Ausgangsfunktionen, unten die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die beiden Superpositionen. Für die Superpositionen liegt die Knotenlinie entlang der Diagonalen. Diese Möglichkeit, aus entarteten Funktionen neuen Eigenfunktion zu konstruieren, wird später bei den p-Orbitalen eine Rolle spielen.

Störungen (externe Felder, benachbarte Moleküle, benachbarte Atome in einem Molekül, s. Abschnitt 12.1) können eine Entartung aufheben. In zweiter Ordnung der Störungsrechnung (nicht vorgeführt) kann es auch vorkommen, dass Orbitale neu kombiniert werden.

Der Entartungsfaktor des Grundzustands ist hier eins. Der Grundzustand ist nicht entartet. In einem thermodynamischen Kontext würde man dem Grundzustand die Entropie null zuordnen. Es gilt $S = k_B \ln\Omega$ mit $\Omega$ der Anzahl der Mikrokonformationen, also hier dem Entartungsgrad. Der Grundzustand ist in der QM sehr oft nicht entartet, auch für größere und komplexere Systeme. Natürlich hat diese Aussage Vorbedingungen (die wir nicht aufarbeiten), aber diese Bedingungen sind oft erfüllt. Dies führt zum 3. Hauptsatz der Thermodynamik. Am absoluten Temperatur-Nullpunkt ist das System im Grundzustand und dessen Entropie ist null.

Merke

- Für den mehrdimensionalen Kasten *faktorisiert* die Wellenfunktion in Anteile, die separat von *x*, *y* und *z* abhängen. Die Schrödinger-Gleichung *separiert* entsprechend in verschiedene Gleichungen, die durch eine *Separationskonstante* verbunden sind.
- Wenn mindestens zwei Kantenlängen gleich sind (wie z.B. beim quadratischen 2D-Kasten), gibt es *entartete* Zustände, also mehrere Zustände mit gleicher Energie.
- Die Superposition von entarteten Eigenfunktionen führt zu neuen Eigenfunktionen mit demselben Eigenwert.
- Störungen können eine Entartung aufheben, wenn sie eine andere Symmetrie haben als der Ausgangs-Hamilton-Operator.
- Der Grundzustand ist oft nicht entartet. Wenn dies so ist, ist die Entropie am absoluten Temperatur-Nullpunkt gleich null (3. Hauptsatz der Thermodynamik).

### *4.10 Gleichförmig bewegte Partikel*

Wenn zwei Wellenfunktionen $\psi_1$ und $\psi_2$ (oder auch ganz allgemein: zwei Funktionen) Lösung einer linearen, homogenen partiellen Differentialgleichung sind, dann sind es auch die Linearkombination von $\psi_1$ und $\psi_2$ (also die Funktionen $\alpha\psi_1 + \beta\psi_2$ mit $\alpha$ und $\beta$ komplexen Zahlen). Beachten Sie aber: Wenn $\psi_1$ und $\psi_2$ Eigenfunktionen zur zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung mit *verschiedenen* Energien $E_1$ und $E_2$ sind, dann sind die Linearkombination *keine* Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator mehr. Bewegte Ladungen sind solche Linearkombinationen.

Beschreibe die Wellenfunktion nicht ein Elektron, sondern eine Molekül. Die Schrödinger-Gleichung gelte nach wie vor. Die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung sind nach wie vor die stehenden Wellen. Nachdem *L* so groß ist, liegen die betreffenden Frequenzen aber enorm eng beieinander (Glg. 4.32). Grundsätzlich kann ein Molekül sich in einem Eigenzustand zum Hamilton Operator befinden, aber das ist unwahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher ist es, dass die Wellenfunktion eine Superposition

verschiedener stehender Wellen (eine Linearkombination dieser Wellen) ist. Nachdem es in einem gegeben Frequenz-Intervall sehr viele stehende Wellen gibt, werden auch viele stehende Wellen zu dieser Linearkombination beitragen und es wird sehr viele Koeffizienten geben. Trotzdem ist dieser Zustand noch ein „reiner Zustand“ in dem Sinne, dass mit den Koeffizienten und den zugehörigen Wellenfunktionen alles gesagt ist, was es über diese Funktion zu sagen gibt (Abschnitt 18.8).

Betrachten wir also einen reinen Zustand, der aber eine Superposition aus vielen stehenden Wellen ist. (Achtung: Die Koeffizienten sind komplex.) Falls die Phasen der Koeffizienten zufällig verteilt sind, werden sich die verschiedenen Wellen an den meisten Stellen gegenseitig nahezu aufheben und die Superposition wird überall recht kleine Werte haben, welche irregulär um die Null schwanken. Dies ist z.B. bei der in Abschnitt 2.2 besprochenen Wärmestrahlung der Fall. *Es kann aber auch sein, dass die Phasen der Koeffizienten genauso sind, dass sich an einer bestimmten Stelle (nur dort) konstruktive Interferenz ergibt.* Diese Situation ist in Abb. 4.18A und B skizziert. Für den Zeitpunkt $t = 0$ wurden alle Phasen zu null gesetzt. Die Beträge der Wellen wurden als $\exp(-n^2/8)$ gewählt ($n$ der Moden-Index). Wenn man diese Wellen einander überlagert, entsteht ein Wellenpaket mit einer kurzen Kohärenzlänge. Man sieht nur noch ein Maximum. Dieses Maximum befindet sich an der linken Kante des Potentialtopfes; man darf es mit dem Molekül identifizieren. Das Betragsquadrat ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Moleküls.

Nachdem die verschiedenen stehenden Wellen verschiedene Frequenzen haben, verändern sich die relativen Phasen im Laufe der Zeit. Diese Situation ist Abb. 4.18C und D dargestellt. Der gewählte Zeitpunkt ist $t = 0.7/\omega_1$ mit $\omega_1$ der Frequenz der niedrigsten Mode. Die Phase zu dieser niedrigsten Mode hat sich kaum verändert, denn 0.7 ist deutlich kleiner als $2\pi$. Die Phasen der höheren Moden haben sich aber sehr wohl verändert. Wenn man jetzt wieder die Superposition (mit den veränderten Phasen) bildet, erhält man wieder ein Wellenpaket, dessen Wahrscheinlichkeitsdichte aber gegenüber dem ursprünglichen Paket nach rechts verschoben ist. Das Teilchen ist nach rechts gewandert. Diese Überlegung zeigt, dass auch bewegte Partikel von der Schrödinger-Gleichung beschrieben werden.

Superpositionen von stehenden Wellen spielen auch in der Laser-Physik eine Rolle. Man kann einen Laser so betreiben, dass nur eine einzige stehende Welle angeregt wird. Dies ist nicht ganz so hypothetisch wie bei einem Molekül in einem makroskopischen Hohlraum, weil die Wellenlänge des Lichts größer ist als die DeBroglie-Wellenlänge von Molekülen. Die betreffenden stehenden Wellen haben etwa eine Million Knoten. Mit dieser Anzahl von Knoten kann man noch umgehen. Für Moleküle wären es wegen der kurzen DeBroglie-Wellenlänge viel mehr Knoten. Mit etwas Aufwand kann man aus vielen stehenden optischen Wellen eine einzige herausfischen und nur diese anschwingen lassen. Das tut man aber nicht immer. Bisweilen *überlagert* man viele dieser Wellen. Wenn man sich Kontrolle über die relativen Phasen verschafft, erhält man dann *kurze Laserpulse*.[60] Je mehr stehende Wellen zu dieser Superposition beitragen, desto kürzer können die Pulse sein. Es können Pulse erzeugt werden, die nur wenige Wellenzüge lang sind und die eine Zeitdauer von nur wenigen Femtosekunden (von nur wenigen $10^{-15}$ s) haben.

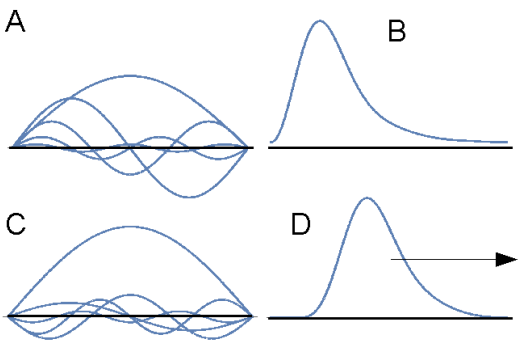



**Abb. 4.18**
A und C: Die ersten 4 Moden eines Teilchens im Kasten, gewichtet mit dem Faktor $\exp(-n^2/8)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ (A) und zum Zeitpunkt $t = 0.7\omega_1$ (C). $\omega_1$ ist die Frequenz der ersten Mode. Die Superposition ergibt für $t = 0$ einen Puls (ein Molekül) an der linken Kante des Kastens (B). Zum Zeitpunkt $t = 0.7\omega_1$ ist das Partikel eine gewisse Strecke nach rechts propagiert (D). Rechts ist das Betragsquadrat aufgetragen.

[60] Diese Kontrolle verschafft man sich über den Prozess der „Modenkopplung“.

Die „Femtosekunden-Laser“ sind für die zeitaufgelöste Spektroskopie von elektronischen Übergängen wichtig, denn die Dauer, über die sich ein elektronischer Übergang vollzieht, liegt ebenfalls im Bereich von einigen Femtosekunden (Abschnitt 3).

Man kann auch auf einer Saite propagierende Pulse erzeugen. Für das Experiment sind hier Seilbahnen günstiger als Geigen. Für Seilbahnen liegen die Moden bei tiefen Frequenzen. Außerdem hängt das Seil durch und die Schwerkraft spielt eine Rolle. Trotzdem: Wenn Sie sich Mühe geben, können Sie das Seil zu einer Schwingung auf nur einer Mode anregen. Lassen Sie sich Zeit; diese Schwingungen sind langsam. Viel einfacher ist es, mit einem Stock kurz und kräftig auf das eine Ende der Seilbahn zu schlagen. Sie sehen dann einen Puls am Seil hochlaufen. Nach einigen Sekunden kommt der Puls (nach Reflektion am anderen Ende des Seilbahn) zurück. Sie sehen Pulse hin- und herlaufen. Die Situation wird bald unübersichtlich, weil es an allen Aufhängungen der Seilbahn Teil-Reflektionen gibt und die Anzahl der Pulse groß wird.

Merke

- Wellenfunktionen sind keinesfalls immer stehende Wellen. Bewegte Teilchen lassen sich durch phasenrichtige Superposition von stehenden Wellen erzeugen. Dasselbe gilt für Lichtpulse.
- Bewegte Teilchen sind im Allgemeinen keine Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator.

## 5 Zentralpotentiale und Rotation

### *5.1 Überblick*

Wir hatten in Abschnitt 4.9 ein 3D Problem anhand eines einfachen Modell-Potentials diskutiert, dem 3D Kasten. (Es war der 2D-Kasten, aber die Übertragung auf 3D ist trivial.) Wichtiger als der 3D Kasten ist für die Physik von Atomen das *sphärisch-symmetrische Zentralpotential*. Das Potentials könnte das Coulomb-Potential sein ($V = -e^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$). Die Abstandsabhängigkeit könnte aber auch etwas komplizierter sein. Z.B. erfährt das Valenzelektron des Natriums eine sphärisch-symmetrische Zentralkraft durch den Kern, aber diese Kraft ist durch die Elektronen auf den inneren Schalen partiell abgeschirmt. Deshalb ist das Potential leicht verschieden vom Coulomb-Potential. Es ist nur näherungsweise ein $1/r$-Potential. Zentralkräfte wirken auch zwischen den beiden Atomen in zwei-atomigen Molekülen. Wichtig ist im Folgenden nicht die $r$-Abhängigkeit des Potentials, sondern die sphärische Symmetrie.

Ähnlich wie beim Kasten in 3D versucht man, mithilfe eines Separationsansatzes den Hamilton-Operator zu zerlegen. In diesem Fall zerlegt man ihn in einen Radial-Anteil und einen Winkel-Anteil. *Der Winkel-Anteil ist für alle Zentralpotentiale gleich.* Den Winkelanteil separiert man weiter in einen Polar-Anteil und einen Azimutal-Anteil. Die Rechnungen sind etwas umständlicher als beim 3D-Kasten, aber sie verlaufen analog.

Die Symmetrie legt es nahe, statt kartesischer Koordinaten ($x$, $y$, $z$) sphärische Polarkoordinaten ($r$, $\theta$, $\varphi$) zu verwenden. Der Polarwinkel $\theta$ und der Azimutalwinkel $\varphi$ sind in Abb. 5.3 erklärt. Man muss nicht unbedingt Polarkoordinaten verwenden, aber die Algebra wird einfacher, weil das Potential dann nur von $r$ abhängt. Man sagt: Die Koordinaten sind „Symmetrie-angepasst“. Für die Anpassung an die Symmetrie zahlt man einen Preis: Weil das Koordinatensystem krummlinig ist, nimmt der Laplace-Operator ($\nabla^2$) eine etwas kompliziertere Form an als in kartesischen Koordinaten. Er ist *nicht* etwa gegeben durch $\partial^2/\partial r^2+\partial^2/\partial\theta^2+\partial^2/\partial\varphi^2$. Die genaue Form ist in Glg. 5.19 angegeben.

Man könnte auf rein mathematischer Ebene den Winkelanteil der Schrödinger-Gleichung lösen, dabei die Eigenfunktionen (die Kugelfunktionen, Abb. 6.2) finden, und die Energie-Eigenwerte berechnen (Glg. 5.38). Diese Rechnung ist z.B. im Anhang von Wedler wiedergegeben. Ein solches Vorgehen würde aber einen wichtigen Aspekt außer Acht lassen. In der Physik zieht jede Symmetrie eine Erhaltungsgröße nach sich, auch die sphärische Symmetrie. *In Zentralpotentialen ist der Drehimpuls erhalten.* Die Indizes an den Kugelfunktionen sind *Drehimpuls-Quantenzahlen.* Die quantenmechanische Behandlung des Drehimpulses in 3D hat einige Besonderheiten. Das merkt man z.B. daran, dass es zwar drei Drehimpuls-Komponenten ($L_x$, $L_y$ und $L_z$) gibt, aber nur zwei Drehimpuls-Quantenzahlen ($l$ und $m$ für Atome, $J$ und $J_z$ für zwei-atomige Moleküle[61]). Man merkt es auch daran, dass die Energie-Eigenwerte der Rotation nicht etwa einen Faktor $l^2$ enthalten, sondern einen Faktor $l(l+1)$ (oder auch einen Faktor $J(J+1)$ für Moleküle). Den Faktor $l^2$ könnte man erwarten, weil klassisch die Rotationsenergie quadratisch in der Winkelgeschwindigkeit $\omega$ ist. Die QM führt hier aber zu einem anderen Ergebnis als die klassische Mechanik.

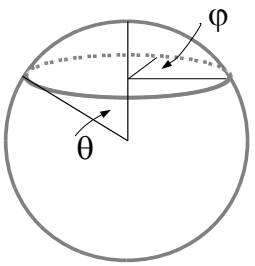



**Abb. 5.1**
Zur Definition von Polarwinkel $\theta$ und Azimutalwinkel $\varphi$.

Im Folgenden rekapitulieren wir zunächst zwei Begriffe aus der klassischen Mechanik: die reduzierte Masse und das Trägheitsmoment. Dann führen wir die Separation der Schrödinger-Gleichung für sphärisch-symmetrische Potentiale vor. Es schließt sich die Behandlung des Drehimpulses in 2D an. In 2D kann man den klassischen Formalismus ganz einfach auf die QM übertragen. Wir schließen mit

[61] Bei gewinkelten Molekülen ist es komplizierter.

einer (leicht verkürzten) Behandlung des Drehimpulses in 3D, welche verschiedene Besonderheiten zutage fördert.

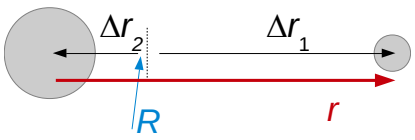



**Abb. 5.2**
Zur Definition der Schwerpunkts-Koordinate und der Relativkoordinate beim 2-Körper-Problem.

## *5.2 Reduzierte Masse*

Wann immer man es in der QM mit einem 2-Körper-Problem mit Zentralkräften zu tun hat, kommt ein Trick zur Anwendung, den schon Newton bei der Behandlung des Erde-Sonne-Problems in Stellung brachte: Man kann das 2-Körper-Problem auf ein 1-Körper-Problem zurückführen, indem man statt der Koordinaten $\mathbf{r}_1$ und $\mathbf{r}_2$ die Schwerpunkts-Koordinate $\mathbf{R}$ und die Relativ-Koordinate $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ betrachtet. $\mathbf{R}$ und $\mathbf{r}$ sind Vektoren (deshalb fett). Gleichzeitig muss man statt der Massen $m_1$ und $m_2$ die Summe der Massen $M = m_1 + m_2$ und die *reduzierte Masse* $\mu$ betrachten. $\mu$ ist definiert als

Glg. 5.1

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Man merkt sich auch gerne

Glg. 5.2

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Aufgrund des dritten Newtonschen Axioms (actio = reactio) sind die Kräfte auf Masse 1 und Masse 2 entgegengesetzt und gleich groß. Es gilt $\mathbf{f}_2 = -\mathbf{f}_1$, mit $\mathbf{f}$ der Kraft, die auf die betreffende Masse wirkt. Die Schwerpunkts-Koordinate ist gegeben als

Glg. 5.3

$$\mathbf{R} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}\mathbf{r}_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{r}_2$$

Für die zweite Ableitung der Schwerpunkts-Koordinate findet man

Glg. 5.4

$$\ddot{\mathbf{R}} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}\ddot{\mathbf{r}}_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\ddot{\mathbf{r}}_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{\mathbf{f}_1}{m_1} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{\mathbf{f}_2}{m_2} = 0$$

Doppelte Punkte stehen für die zweite Zeitableitung. Es wurde benutzt, dass die Beschleunigung gegeben ist als die Kraft durch die Masse, und weiterhin dass $\mathbf{f}_2 = -\mathbf{f}_1$. Nachdem die zweite Zeitableitung von $\mathbf{R}$ null ist, bewegt sich der Massenschwerpunkt geradlinig und gleichförmig durch den Raum. Diese Bewegung gilt als nicht interessant.

Für zweite Ableitung der Relativ-Koordinate findet man

Glg. 5.5

$$\ddot{\mathbf{r}} = \frac{1}{m_1}\mathbf{f}_1 - \frac{1}{m_2}\mathbf{f}_2 = \frac{1}{m_1}\mathbf{f}_1 + \frac{1}{m_2}\mathbf{f}_1 = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\mathbf{f}_1 = \frac{1}{\mu}\mathbf{f}_1$$

Die Relativ-Beschleunigung ist also gegeben als die Kraft durch die *reduzierte* Masse. Eine etwas längere (aber nicht schwierige) Rechnung zeigt, dass man auch die kinetische Energie aufteilen kann in je einen Beitrag von Schwerpunkts-Bewegung und Relativ-Bewegung. Es gilt

Glg. 5.6

$$\varepsilon_{kin} = \frac{1}{2} M\dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{\mathbf{r}}^2$$

Für die Relativbewegung sie dies gezeigt:

Glg. 5.7

$$\varepsilon_{kin} = \frac{1}{2}\left(\mathrm{v}_1 p_1 + \mathrm{v}_2 p_2\right) == \frac{1}{2}\left(\dot{\mathbf{r}}_1 m_1 \dot{\mathbf{r}}_1 + \dot{\mathbf{r}} m_2 \dot{\mathbf{r}}_2\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(\left(\dot{\mathbf{R}} + \frac{m_2}{m_1+m_2}\dot{\mathbf{r}}\right) m_1 \left(\dot{\mathbf{R}} + \frac{m_2}{m_1+m_2}\dot{\mathbf{r}}\right) + \left(\dot{\mathbf{R}} - \frac{m_1}{m_1+m_2}\dot{\mathbf{r}}\right) m_2 \left(\dot{\mathbf{R}} - \frac{m_1}{m_1+m_2}\dot{\mathbf{r}}\right)\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{m_1+m_2}\right)^2 \left(m_2^2 m_1 + m_1^2 m_2\right)\dot{\mathbf{r}}^2 = \frac{1}{2}\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\dot{\mathbf{r}}^2 = \frac{1}{2}\mu\dot{\mathbf{r}}^2$$

In Zeile 3 wurde angenommen, dass der Schwerpunkt ruht.

Eine wichtige Approximation greift, wenn eine Masse schwerer ist als die andere. Falls $m_1$ viel größer ist als $m_2$, gilt

Glg. 5.8

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \approx \frac{m_1 m_2}{m_1} = m_2$$

$\mu$ entspricht also in etwa der *leichteren* der beiden Massen. Dafür gibt es eine anschauliche Erklärung. Wie man weiß, ist es mitnichten so, dass die Erde um die Sonne kreisen würde. Erde und Sonne kreisen vielmehr um einen gemeinsamen Schwerpunkt. Nachdem aber die Sonne viel schwerer ist als die Erde, liegt der Schwerpunkt des Erde-Sonne-Systems nahe dem Zentrum der Sonne. Die Vorstellung, dass die Erde um die Sonne kreise, ist so falsch nun auch wieder nicht und deshalb ist auch die reduzierte Masse ungefähr gleich der Masse der Erde. In genau dem gleichen Sinn ist es fast richtig, dass im Wasserstoff-Atom das Elektron um das Proton kreise. Wenn ein HCl-Molekül rotiert, kreist das H-Atom um das Cl-Atom (fast, nicht ganz). Wenn es schwingt, ruht das Cl-Atom (fast) und es schwingt (fast) nur das H-Atom.

In den IR-Spektren liegen die CH-Streck-Schwingung, die OH-Streck-Schwingung, die NH-Streck-Schwingung und die HCl-Streck-Schwingung alle in einem ähnlichen Bereich (bei relativ hohen Wellenzahlen, ~ 3000 $cm^{-1}$). Das liegt daran, dass in allen diesen Fällen die reduzierte Masse ungefähr gleich der Masse des Protons ist – und damit relativ klein ist.

Im Lichte dieser Überlegungen schreibt man die Wellenfunktion nicht als $\psi(r_1,r_2)$, sondern stattdessen als $\psi(R,r)$. Weil das Potential nur von $r$ abhängt, können wir faktorisieren und separieren. Zunächst die Faktorisierung:

Glg. 5.9

$$\psi(R,r) = \psi_R(R)\psi_r(r)$$

Die Schrödinger-Gleichung wird zu

Glg. 5.10

$$-\frac{\hbar^2}{2M_{\text{tot}}}\nabla_R^2\left[\psi_R(R)\psi_r(r)\right] - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\left[\psi_R(R)\psi_r(r)\right] + V(r)\psi_R(R)\psi_r(r) = E\psi_R(R)\psi_r(r)$$

Wir teilen durch $\psi_R\psi_r$ und ordnen um

Glg. 5.11

$$-\frac{\hbar^2}{2M_{\text{tot}}}\frac{\nabla_R^2\psi_R}{\psi_R} = E + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\nabla_r^2\psi_r}{\psi_r} + V(r)$$

Nachdem die linke und die rechte Seite jeweils nur von *R* und von *r* abhängen, müssen beide konstant sein. Wir nennen die Separationskonstant $E_R$. $E_R$ ist die Energie, die in der Schwerpunkts-Bewegung enthalten ist. Wir schreiben $E = E_R + E_r$ mit $E_r$ der Energie in der Relativ-Bewegung (potentielle und kinetische Energie). Erneutes Umordnen ergibt für die rechte Seite

Glg. 5.12

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2\psi_r + V(r)\psi_r = E_r\psi_r$$

Damit ist das Ziel erreicht. Das 2-Körper-Problem ist auch für die QM auf ein 1-Körper-Problem zurückgeführt.

Die Funktion $\psi_R(R)$ ist in einem gewissen Sinn die Wellenfunktion des gesamten Wasserstoff-Atoms. Diese Wellenfunktion ist schlicht und einfach eine ebene Welle, denn das H-Atom bewegt sich linear und gleichförmig durch den Raum. Es wirkt ja kein Potential. Solche Wellenfunktionen von ganzen Atomen (die eine Unterstruktur haben) werden uns wieder begegnen, wenn wir Moleküle behandeln. Dann ist diese Wellenfunktion aber keine ebene Welle, denn es gibt ja ein nicht-triviales Potential. Es wird eine gewisse Herausforderung sein, das Potential zu errechnen, welches man der Koordinate *R* zuordnen darf. Die Kräfte wirken schließlich auf die Elektronen und den Kern einzeln. Dies wird uns zur Born-Oppenheimer-Näherung führen (Abschnitt 7.1).

<u>Merke</u>

- Die Lösung des 2-Körper-Problems vereinfacht sich, wenn man sich auf die Relativ-Bewegung beschränkt. Man kann so das 2-Körper-Problem auf ein 1-Körper-Problem zurückführen. In diesen Gleichungen nimmt die *reduzierte Masse* die Rolle ein, die sonst die Masse hat.
- Die reduzierte Masse ist gegeben als $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$.
- Wenn einer der beiden Körper wesentlich schwerer ist als der andere, ist die reduzierte Masse ungefähr gleich der Masse des *leichteren* Körpers.

### *5.3 Drehimpuls in der klassischen Mechanik*

Für die Behandlung des Drehimpulses ($\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$) darf man sich grundsätzlich von einer Analogie zwischen Rotation und Translation leiten lassen. Für die Translation gilt:

Glg. 5.13

$$p = m\mathrm{v}$$

$$E_{trans} = \frac{1}{2} m\mathrm{v}^2 = \frac{p^2}{2m}$$

Man ersetzt nun v, $p$, $E_{trans}$ und $m$ durch ω, $L$, $E_{rot}$ und $I$:

Glg. 5.14

$$L = I\omega \qquad a)$$

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{L^2}{2I} \qquad b)$$

ω ist die Winkelgeschwindigkeit, $L$ ist der Drehimpuls, $E_{rot}$ ist die in der Rotation enthaltene kinetische Energie und $I$ ist das *Trägheitsmoment*. Die Verhältnisse liegen insofern komplizierter als bei der Translation, als ω und $L$ Vektoren sind und $I$ deshalb zu einem Tensor 2. Stufe wird. Ausgeschrieben mit Indizes lautet Glg. 5.14a):

Glg. 5.15

$$L_i = \sum_{j=1}^{3} I_{ij}\omega_j$$

Für ein Molekül mit einer gewissen Anzahl von Massenpunkten $m_k$ sind die Komponenten $I_{ij}$ gegeben als

Glg. 5.16

$$I_{ij} = \sum_k m_k \left( \left( \sum_i r_{i,k} r_{i,k} \right) - r_{i,k} r_{j,k} \right)$$

$I$ ist ein symmetrischer Tensor und kann deshalb diagonalisiert werden. Die betreffenden Achsen heißen die Hauptachsen. Für zwei-atomige Moleküle ist eine der Rotations-Hauptachsen die Molekülachse. Die beiden anderen stehen senkrecht dazu. Für eine gegebene Hauptachse (z.B. mit dem Index 1) ist das Diagonal-Element zu dieser Achse gegeben als

Glg. 5.17

$$I_{11} = \sum_k m_k \left( |r_k|^2 - r_{1,k}^2 \right) = \sum_k m_k r_{1\perp,k}^2$$

$r_{1\perp,k}$ ist hier die Entfernung des $k$-ten Massenpunktes von der ersten Rotations-Achse (nicht vom Massen-Schwerpunkt).

Wir beschränken uns im Folgenden auf 2-Körper-Probleme. Beispiele sind das Wasserstoff-Atom und zwei-atomige Moleküle. In beiden Fällen muss die Rotation um die Hauptachse separat von den anderen Rotationen behandelt werden. Im Wasserstoff-Atom bestehen die Rotationen um die Verbindungs-Achse aus Spins. Diese werden in Abschnitt 12 behandelt. Für zwei-atomige Moleküle besteht die Rotation um die Molekül-Achse aus einer Bewegung von Elektronen. Deshalb wird die Rotation zu einer elektronischen Anregung. Sie wird – so wie die anderen elektronischen Anregungen auch – im UV-Vis Bereich spektroskopisch sichtbar. Im Mikrowellenbereich (reine Rotations-Spektren) und im IR (Rotations-Schwingungs-Spektren) sind sie unsichtbar. Man sagt manchmal etwas lax: „Ein lineares Molekül kann nicht um die Hauptachse rotieren." Dabei ist gemeint, dass die betreffende Rotation nicht eine Rotation von Atomen umeinander ist, sondern eine Rotation von Elektronen um die Kerne.

Sowohl bei zwei-atomigen Molekülen als auch beim System Proton-Elektron (beim H-Atom) interessieren wir uns im Folgenden nur für die Rotation um eine Achse senkrecht zur Verbindungs-Achse. Für diese Rotation ist das Trägheitsmoment (nun geschrieben als Skalar) gegeben als

Glg. 5.18

$$I = \mu r^2$$

Der Beweis sie eine Übungsaufgabe. Es interessieren nur der Polar-Winkel θ und der Azimutal-Winkel φ. Der dritte Winkel (im englischen als „roll" bezeichnet) kann außen vor bleiben.

Merke

- Drehgeschwindigkeit ω und Drehimpuls *L* sind durch das *Trägheitsmoment I* verknüpft ($L = I\omega$). Es gibt eine Analogie zur Translation.
- Die in der Rotation enthaltene kinetische Energie ist $L^2/(2I)$.
- Für zweiatomige Moleküle gilt $I = \mu r^2$. μ ist die reduziert Masse, *r* ist der Atomabstand.

### *5.4 Kugelkoordinaten*

Wir verwenden für Rechnungen mit dem Zentral-Potential Symmetrie-angepasste Koordinaten, nämlich die Kugel-Koordinaten *r*, θ und φ. *r* ist Abstand vom Zentrum des Potentials, θ (der Polarwinkel, $0 \le \theta \pi$) ist der Winkel zum Nordpol, und φ ist der Längengrad (der Azimutalwinkel, $0 \le \varphi \le 2\pi$, Abb. 5.1). Es handelt sich um ein krummliniges Koordinatensystem. Deshalb nimmt der $\nabla^2$-Operator (auch: „Laplace-Operator") eine etwas komplizierte Form an als in kartesischen Koordinaten. Es gilt

Glg. 5.19

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

Wir beweisen diese Relation hier nicht. Eine ähnliche aber weniger langwierige Rechnung wird nach Gleichung Glg. 5.27 vorgeführt. Man muss *x*, *y* und *z* als Funktion von *r*, θ und φ ausdrücken und bei der Berechnung der partiellen Ableitungen die Kettenregel anwenden. (Dies muss man mehrfach hintereinander tun. Deshalb ist die volle Rechnung mühsam.)

Mit diesem Laplace-Operator wird die Schrödinger-Gleichung zu

Glg. 5.20

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

Wir versuchen einen Separations-Ansatz und schreiben ψ als Produkt gemäß

Glg. 5.21

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$$

*R* und *Y* sind der Radial-Anteil und der Winkel-Anteil. Wir setzen ein, teilen durch *RY* und sortieren um:

Glg. 5.22

$$-\frac{\hbar^2}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right] = 2\mu r^2 E - 2\mu r^2 V(r) + \hbar^2\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)$$

Der gewünschte Zustand ist eingetreten: Die linke Seite hängt nur von θ und φ ab, die rechte Seite nur von *r*. Deshalb müssen beide Seiten gleich einer Konstanten sein, welche den Namen „Separations-Konstante" führt. Wir geben der Separations-Konstante den Namen $\hbar^2 l(l+1)$. Es wird sich später zeigen, dass *l* ganzzahlig und größer als null ist. *l* ist die *Drehimpulsquantenzahl*. (In der Molekülphysik heißt die äquivalente Quantenzahl „Rotationsquantenzahl" und wird als *J* bezeichnet.) Wir betrachten zunächst die linke Seite und multiplizieren mit *Y*:

Glg. 5.23

$$-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]Y=\hbar^2 l(l+1)Y$$

Der Operator zur Linken wird sich als der $L^2$-Operator herausstellen. $L^2 = (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2)$ ist das Quadrat des Drehimpulses.

Wir faktorisieren erneut:

Glg. 5.24

$$Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

Θ und Φ sind der Polar-Anteil und der Azimutal-Anteil. Wir setzen in Glg. 5.23 ein und formen um:

Glg. 5.25

$$-\hbar^2\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}=-\hbar^2\sin^2\theta\left[l(l+1)-\frac{1}{\Theta}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)\right]$$

Es hängen erneut die linke Seite nur von φ und die rechte Seite nur von θ ab. Wir nennen die Separationskonstante $\hbar^2 m^2$. (In der Molekülphysik verwendet man statt des Buchstaben *m* das $J_z$.) Es wird sich herausstellen, dass *m* ganzzahlig ist mit $|m| \le l$. Der Operator auf der linken Seite $(-\hbar^2\partial^2/\partial\varphi^2)$ ist der $L_z^2$-Operator. $L_z$ ist die *z*-Komponente des Drehimpulses.

Merke

- Im Zentralpotential faktorisiert die Wellenfunktion in einen Radial-Anteil und einen Winkel-Anteil.
- Die Schrödinger-Gleichung separiert ebenfalls in einen Radial-Anteil und einen Winkel-Anteil. Der Winkelanteil enthält die Rotations-Energie.
- Der Winkel-Anteil separiert erneut in einen Polar-Anteil und einen Azimutal-Anteil.

### *5.5 Quantenmechanische Behandlung des Drehimpulses in 2D*

Es ist hilfreich, den Drehimpuls zunächst in 2D zu behandeln.[62] In 2D gibt es nur eine Drehimpuls-Komponente (die z-Komponente) und einige Sachverhalte werden einfacher als in 3D. Wir betrachten den *starren Rotator* mit einem festen Radius $r_0$. Nachdem der Radius fest ist, ist die einzig verbliebende Variable der Winkel φ. Die Wellenfunktion schreibt sich als Φ(φ). Weil es nur einen Winkel gibt, gibt es auch nur einen Drehimpuls. Er sei hier $L_z$ genannt.

[62] Man kann die folgenden Überlegungen als ein vereinfachendes Modell für die $p_z$-Elektronen im Benzol-Ring auffassen.

In kartesischen Koordinaten ist der Operator zur *z*-Komponente des Drehimpulses gegeben als

Glg. 5.26

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left( x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Diese Form erinnert an die Definition des Drehimpulses in klassischen Mechanik ($L = r \times p$, $L_z = xp_y - yp_x$). In Polarkoordinaten sieht der $L_z$-Operator einfacher aus:

Glg. 5.27

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Für diesen speziellen Fall führen wir die Umrechnung von kartesischen Koordinaten in Polarkoordinaten vor. Es gilt

Glg. 5.28

$$x = r\cos\varphi$$
$$y = r\sin\varphi$$
$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$
$$\varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)$$

Für die Ableitungen gilt gemäß Kettenregel:

Glg. 5.29

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial\sqrt{x^2+y^2}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \varphi}\frac{\partial \arctan\left(y/x\right)}{\partial x}$$
$$= \frac{2x}{2\sqrt{x^2+y^2}}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{1+\left(y/x\right)^2}\left(-\frac{y}{x^2}\right)\frac{\partial}{\partial \varphi} = \cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial \varphi}$$
$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial y}{\partial r}\right)^{-1} + \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)^{-1}$$
$$= \frac{2y}{2\sqrt{x^2+y^2}}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{1+\left(y/x\right)^2}\left(\frac{1}{x}\right)\frac{\partial}{\partial \varphi} = \sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Einsetzen führt zu

Glg. 5.30

$$x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} = r\cos\varphi\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial \varphi}\right) - r\sin\varphi\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial \varphi}\right) = \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Die Umrechnung von kartesischen Koordination zu Kugelkoordinaten für den Laplace-Operator in 3D (Glg. 5.19) läuft gemäß denselben Prinzipien ab. Sie ist lediglich langwieriger, weil drei statt zwei Dimensionen im Spiel sind und weil zweimal differenziert wird.

Wir suchen Eigenfunktionen zum $\hat{L}_z$-Operator und versuchen den Ansatz

Glg. 5.31

$$\Phi_m(\varphi) = \Phi_0 \exp(\mathrm{i}m\varphi)$$

$\psi_0$ ist die Normierungskonstante. (Übungsaufgabe: Beweisen Sie die Relation $\Phi_0 = 2\pi^{-1/2}$.) $m$ ist eine bisher nicht näher bestimmte numerische Konstante. Wir wenden zunächst den $\hat{L}_z$-Operator auf diese Funktion an und finden schnell, dass die Funktion in der Tat Eigenfunktion ist und dass weiterhin der Drehimpuls-Eigenwert gleich $m\hbar$ ist.

Weiterhin verlangen wir *Eindeutigkeit*:[63]

Glg. 5.32

$$\Phi_m(\varphi + 2\pi) = \Phi_m(\varphi)$$
$$\exp(\mathrm{i}m(\varphi + 2\pi)) = \exp(\mathrm{i}m\varphi)\exp(\mathrm{i}m2\pi) = \exp(\mathrm{i}m\varphi)$$

Der Faktor $\exp(\mathrm{i}m2\pi)$ ist genau dann gleich 1, wenn $m$ eine ganze Zahl ist. $m$ wird damit zu einer Quantenzahl, der sogenannten „magnetischen Quantenzahl“ (in der Molekülphysik: „z-Komponente des Drehimpulses, $J_z$).

Auch für das Quadrat des Drehimpulses gibt es einen Operator. Er ist (in 2D!) gegeben durch

Glg. 5.33

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

Man kann schnell einsehen, dass die Funktionen $\Phi_m$ aus Glg. 5.31 auch Eigenfunktionen zu $\hat{L}_z^2$ sind mit den Eigenwerten $m^2\hbar^2$.

Der Hamilton Operator für die Rotation in 2D ist

Glg. 5.34

$$\hat{H}_{rot,2D} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} = \frac{1}{2I}\hat{L}_z^2$$

Energie und Drehimpuls-Quadrat sind genauso miteinander verknüpft, wie in der klassischen Mechanik auch. Die $\Phi_m$ aus Glg. 5.31 sind auch Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator. Die Eigenwerte sind $m^2\hbar^2/(2I) = m^2\hbar^2/(2\mu r_0^2)$.

Merke

- Die Eigenfunktionen zum $L_z$-Operator sind die Funktionen $\exp(\mathrm{i}m\varphi)$. Weil die Wellenfunktion eindeutig sein muss, ist $m$ eine ganze Zahl. $m$ ist die magnetische Quantenzahl. Für Moleküle spricht man von $J_z$ statt von $m$.

### *5.6 Behandlung des Drehimpulses in 3D*

In zwei Dimensionen ist alles übersichtlich. Leider kommen in drei Dimensionen Komplikationen hinzu. In 3D sind die drei Drehimpuls-Operatoren gegeben durch:

[63] Die Forderung nach Eindeutigkeit klingt plausibel. Spins jedoch, (mit $s = 1/2$) muss man um 720° drehen, bis man den Ursprungs-Zustand zurückerhält. Das ist nicht schnell erklärt.

Glg. 5.35

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(-\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

Das Problem ist: Es gibt keine Funktionen $Y(\theta,\varphi)$, welche simultan Eigenfunktionen zu allen drei Operatoren wären. Die Operatoren sind wechselseitig durch eine Unschärfe-Relation (Fußnote 46) verknüpft. Wenn eine der drei Drehimpulskomponenten experimentell bestimmt wurde, sind die Erwartungswerte (nicht die Eigenwerte) der beiden anderen Drehimpuls-Komponenten null. Die Erwartungswerte der anderen Drehimpuls-*Quadrate* sind aber nicht null. Es gilt:

Glg. 5.36

$$\sqrt{\langle L_i^2\rangle\langle L_j^2\rangle} \geq \frac{\hbar^2}{4}\langle L_k^2\rangle$$

Die Indizes *i, j* und *k* müssen in dieser Gleichung alle verschieden sein. Über Einzelheiten gehen wir hinweg.

Es *gibt* einen weiteren Operator, dessen Eigenwerte simultan mit den Eigenwerten von $\hat{L}_z$ bestimmbar sind. Dies ist der $L^2$-Operator. Klassisch gilt $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$. In der QM ist dieser Operator gegeben als

Glg. 5.37

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

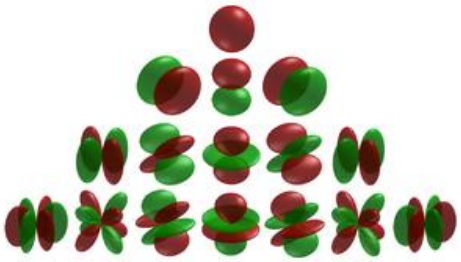


**Abb. 5.3**
Die Kugelfunktionen. *l* nimmt von oben ($l = 0$, das s-Orbital) nach unten ($l = 3$, die f-Orbitale) zu. Es wurden Linearkombination gewählt, die zu reellen Funktionen führen.
*de.wikipedia.org/wiki/Kugelflächenfunktionen*

Die Funktionen, die sowohl Eigenfunktion zu $\hat{L}_z$ als auch Eigenfunktion zu $\hat{L}^2$ sind, sind die Kugelfunktionen, dargestellt in Abb. 5.3. Die Eigenwerte zu $\hat{L}_z$ sind $m\hbar$, so wie in 2D. Es gibt eine neue Quantenzahl für den Operator $\hat{L}^2$, die den Namen *l* führt. Der Eigenwert ist aber nicht $\hbar^2 l^2$ sondern $\hbar^2 l(l+1)$. Der Term $l(l+1)$ führt den Namen „quantenmechanisches Quadrat“. *m* kann nur Werte zwischen $-l$ und $+l$ einnehmen. Der Eigenwert zu $\hat{L}^2$ ist damit immer höher als das Quadrat des Eigenwertes zu $\hat{L}_z$. Das liegt daran, dass es immer auch gewissen Drehimpulskomponenten entlang der *x*- und der *y*-Achse gibt, auch wenn diese Drehimpulse nicht zeitlich konstant sind und nicht simultan mit $L_z$ gemessen werden können.

Im Hamilton-Operator des Zentralpotentials (Glg. 5.20) kommt nur der $\hat{L}^2$-Operator vor, nicht der $\hat{L}_z$-Operator. Deshalb sind die Zustände zu gleichem *l* aber verschiedenem *m* entartet. Der Entartungsgrad ist $2l+1$. Z.B. haben im Wasserstoff-Atom die p-Orbitale die Drehimpuls-Quantenzahl $l = 1$. Sie sind 3-fach entartet. Die drei möglichen Werte für *m* sind –1, 0 und 1. Es kommt noch ein weiterer Faktor 2 wegen der Spin-Entartung hinzu (Abschnitt 12). Deshalb gibt es insgesamt 6 p-Orbitale.

Eine Randbemerkung: Auch für die Rotation gilt der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik, welcher besagt, dass die Entropie am absoluten Nullpunkt gleich 0 ist (siehe das Ende von Abschnitt 4.9). Der

Grundzustand ist nicht entartet; die Entropie ist null. Wenn bei $T = 0$ das System in Grundzustand ist, verschwindet bei $T = 0$ die Entropie.

Folgend Glg. 5.34 sind die Energie-Eigenwerte der Rotation, $E_l$, gegeben als

Glg. 5.38

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} l(l+1)$$

Für Moleküle rechnet man gerne auf Wellenzahlen um. Die Terme, $F_J$, sind dann

Glg. 5.39

$$F_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{1}{hc}\frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \frac{h}{8\pi^2 cI} J(J+1) = BJ(J+1)$$

Im letzten Schritt wurde die *Rotationskonstante* $B = h/(8\pi^2 cI)$ eingeführt.

Die Eigenfunktionen sind die Kugelfunktionen (Abb. 5.3). Man schreibt

Glg. 5.40

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} N_{lm} P_{lm}(\cos\theta)\exp(im\varphi)$$

$N_{lm}$ ist eine Normierungskonstante. $P_{lm}$ sind die „zugeordneten Legendre-Polynome". Nähere Angaben und auch ein Herleitung findet sich zum Beispiel in dem Lehrbuch von Wedler. Es sind $P_{00} = 1$, $P_{10} = \cos\theta$, und $P_{20} = 1/2\,(3\cos^2\theta - 1)$.

Die p-Orbitale werten oft als *Hanteln* gemalt. Um aus den verschiedenen Orbitalen zu $m = -1, 0$, und $+1$, muss man sie *linear* kombinieren. Z.B. ist $\cos(\varphi) = 1/2\,(\exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi))$.

Achtung: Der Betrag von $m$ muss kleiner-gleich $l$ sein ($m = -l,\ldots 0,\ldots l$). Ansonsten gibt es keine Lösung.

Für gegebenes l gibt es $2l+1$ mögliche Werte von $m$. (Für gegebenes $J$ gibt es 2J+1 mögliche Werte von $J_z$. Da $m$ bzw. $J_z$ nicht die Energie eingehen (solange keine Magnetfeld anliegt). Diese Zustände sind energetisch entartet. Der Entartungsgrad ist $2l+1$ bzw. $2J+1$.

Nochmals: Wir haben uns hier auf das 2-Körper-Problem beschränkt. Die Behandlung des Drehimpulses für mehr-atomige, und insbesondere für gewinkelte Moleküle ist komplizierter. Sie ist z.B. in Haken, Wolf wiedergegeben.[64]

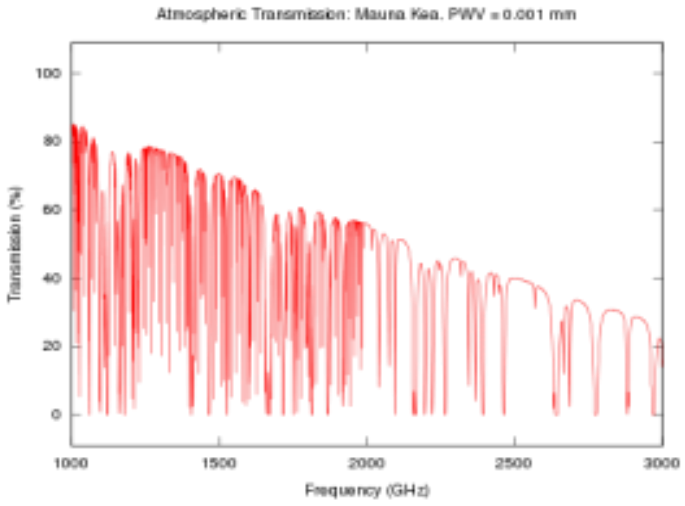



**Abb. 5.4**
Rotationsspektrum des Wassers. Für die Positionen der Linien gibt es keine analytischen Formeln.
*en.wikipedia.org/wiki/Rotational_spectroscopy*

[64] Haken, H.; Wolf, H. C., *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry: Introduction to Experiments and Theory*. Springer: 2010.

Abb. 5.4 zeigt ein Absorptions-Spektrum von Wasser im Mikrowellenbereich. In diesem Spektralbereich sieht man vor allem Rotationsübergänge. Die Theorie ist so kompliziert, dass es keine einfachen analytischen Formeln für die Lage der Linien gibt. Erschwerend kommt hinzu, dass Wasserdampf auch Cluster von mehreren Wassermolekülen enthält.

Merke

- In 3D sind die verschiedenen Drehimpuls-Komponenten durch eine Unschärfe-Relation verknüpft. Nur der $L^2$-Operator und der $L_z$-Operator können simultan diagonalisiert werden. Der Eigenwert zum $L^2$-Operator ist das quantenmechanischen Quadrat, $\hbar^2 l/(l+1)$.
- Nur der $L^2$-Operator geht in den Hamilton-Operator ein. Dies führt zur *m-Entartung*.
- Die Eigenfunktionen zum $\hat{L}^2$-Operator und $\hat{L}_z$-Operator sind die *Kugelfunktionen*.

## *5.7 Exkurs: Rotationsspektroskopie und CO-Rotationstemperaturen in der Astronomie*

An dieser Stelle wird ein Vorgriff auf Abschnitt 11.3 benötigt. Optische Absorptionen sind nicht zwischen allen Termen in Termschema erlaubt. Zwischen dem Termschema und dem Spektrum stehen die Auswahlregeln. Im Fall der Rotation ist eine Linie nur dann erlaubt, wenn $\Delta J = \pm 1$.

Abb. 5.7 zeigt ein Emissionsspektrum von CO im Mikrowellenbereich bei einer Temperatur von 40 K.[65] Dieses Spektrum wurde berechnet, nicht gemessen. Die Autoren wählten 40 K als die Temperatur, weil solche Spektren zur Temperatur-Bestimmung in Molekülwolken und planetarischen Nebeln dienen. Der Staub in diesen Wolken ist etwa 50 K warm und Gas ist oft ähnlich warm. Abb. 5.5 illustriert das Zustandekommen des „Lattenzauns“. Die Auswahlregel[66] $\Delta J = \pm 1$ führt dazu, dass benachbarte Linien um $2B$ auseinander liegen. Die Wellenzahl des Übergangs von $J-1$ nach $J$ ist gegeben als $\tilde{\nu} = B(J(J+1)-J(J-1)) = 2BJ$. Damit wird die Differenz der Wellenzahlen zweier benachbarter Linien zu $2B$. Die Einhüllende ergibt sich – etwas verkürzt – aus den Besetzungsverhältnissen. Eine Linie ist dann kräftig, wenn der Ausgangszustand gut besetzt ist (genaueres in Abschnitt 14.2). Boltzmann folgend, gilt für die Besetzungszahlen

$$n_J \propto (2J+1)\exp\left(\frac{-hcB\,J(J+1)}{k_B T}\right) \qquad \text{Glg. 5.41}$$

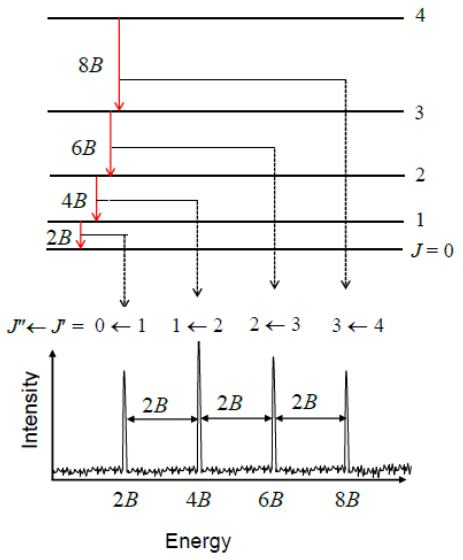



**Abb. 5.5**
Energy levels and line positions calculated in the rigid rotor approximation. *en.wikipedia.org/wiki/Rotational_spectroscopy*

$2J+1$ ist der Entartungsfaktor. Bei kleinen $J$ dominiert der Entartungsfaktor, bei großen $J$ dominiert der Boltzmann-Faktor. Aus der Lage des Maximums der Einhüllenden kann man auf die Temperatur schließen. Auf der Erde kann man die Temperatur auch anders messen, aber in der

[65] Rotationsspektren beobachtet man nur, wenn das betreffende Molekül einen permanenten Dipol darstellt. Dies ist eine Auswahlregel ähnlich der Regel, dass das Dipolmoment eines Moleküls sich während der Schwingung ändern muss, damit die Linie im IR-Absorptionsspektrum erscheint. CO ist ein Dipol. (Das wesentlich häufigere $H_2$-Molekül ist es nicht.)

[66] In der Raman-Spektroskopie ist die Auswahlregel $\Delta J = \pm 2$. Weiterhin sind die Übergänge nur elektrisch-Dipol-erlaubt, wenn das Molekül ein permanentes Dipolmoment hat.

Astrophysik der Molekülwolken ist das CO-Molekül das zentrale Thermometer.[67] Die Temperatur ist u.a. wichtig, weil sie über Verdampfungs-Kondensations-Gleichgewichte entscheidet.

Abb. 5.6 zeigt das ALMA-Observatorium in Chile, mit dem solche Spektren und Himmelkarten auf den betreffenden Linien vermessen werden. Es handelt sich im Prinzip um Radioteleskope, die aber auf hohe Frequenzen optimiert sind. Eine Randbemerkung: Radioteleskope sind kohärente Detektoren (Abschnitt 9.1). Weil die Phaseninformation vorhanden ist, kann man die Signale digital auf dem Computer zur Interferenz bringen. Durch Zusammenschalten mehrerer Radioteleskope kann man eine Pupille für die Abbildung mit einem effektiven Durchmesser von vielen Kilometern erzeugen. Das steigert die räumliche Auflösung. Warum ist die Auflösung in Abb. 5.8 links besser als rechts?

Abb. 5.8 zeigt den Bumerang-Nebel bei 115 und 345 GHz. Der Außenbereich ist bei 345 GHz fast nicht mehr zu sehen. Der Außenbereich ist so kalt, dass der Zustand zu $J = 3$ so gut wie nicht mehr besetzt ist. Deshalb ist die $J_{3\to2}$ Linie fast nicht zu sehen. Die genaue Analyse führt zu einer Temperatur von etwa 1 K. Wie kann das sein? Das ganze Universum ist durchflutet mit einem Photonenfeld mit der Temperatur von 2.7 K. Dies ist der Mikrowellenhintergrund. Normalerweise ist im Universum nichts kälter als der Nachthimmel. Es sei denn … es befindet sich in einem Kühlschrank. Das Material im Außenbereich des Bumerang-Nebel hat eine adiabatische Expansion durchlaufen, begleitet von adiabatischer Kühlung. Dabei ist ein Großteil der Wärme-Energie (ungeordnete Bewegung) in kinetische Energie (geordnete Bewegung) umgewandelt worden.

**Abb. 5.6:** Das ALMA Observatorium
*de.wikipedia.org/wiki/Atacama_Large_Millimeter/submillimeter_Array*

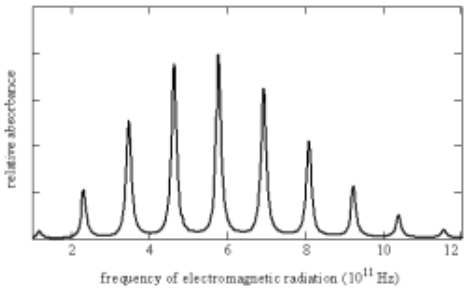



**Abb. 5.7:** Ein Rotationsspektrum von CO in Emission bei einer Temperatur von 40 K (berechnet).
*chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Book_A_Quantum_States_of_Atoms_and_Molecules_(Zielinksi_et_al)/07_A_Rotational_States/7.01_A_Introduction_to_Rotation*

Auf der Erde hat diese Form an Spektroskopie eher moderate Bedeutung. Die Rotation kann man bequem auch anhand der Rotations-Schwingungs-Spektren studieren. Weiterhin: Rotations-Spektren sind nur für den starren Rotator so einfach (Abb. 5.4).

Diese Form der Spektroskopie heißt auch Mikrowellenspektroskopie (auch: „Terahertz-Spektroskopie“). Ein THz entspricht $\lambda = 300$ nm. Die Technologie hat in jüngerer Zeit große Fortschritte gemacht. Die Body-Scanner an den Flughäfen sind THz-Scanner. Das macht aber die Analyse von Rotationsspektren nicht einfacher.

[67] $H_2$ sendet bei Rotation keine Dipolstrahlung aus.

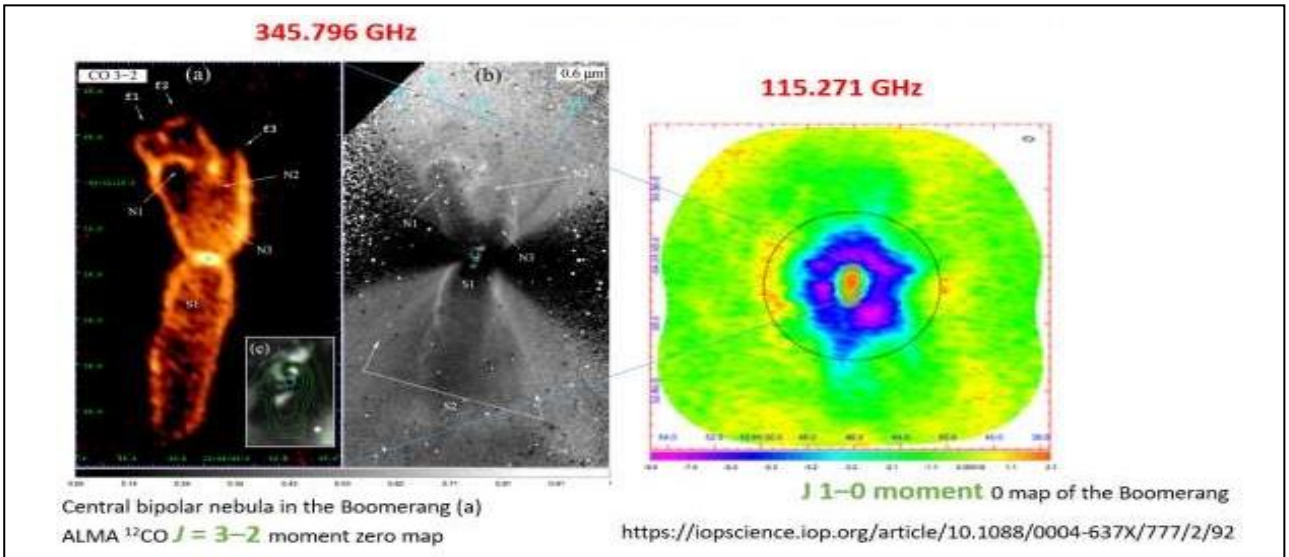



**Abb. 5.8** Bilder vom Bumerang-Nebel auf zwei verschiedenen Linien des CO-Rotationsspektrums.

## 6 Zur Rolle der Termschemata

Der einfachere Teil der QM beschreibt Einzel-Teilchen. Über diesen einfacheren Teil haben wir jetzt einen gewissen Überblick gewonnen, den wir anhand der Termschemata zusammenfassen. In einem Termschema werden die verschiedenen Energie-Eigenzustände als horizontale Linien notiert und mit Quantenzahlen bezeichnet. Die vertikale Skala ist eine Energie-Skala. Erlaubte Übergänge werden als Pfeile zwischen den Niveaus notiert. Welche Übergänge erlaubt und welche verboten sind, ist in den Auswahlregeln formuliert. Ein Übergang ist (Dipol-)erlaubt, wenn er mit einem nicht-verschwindenden Übergangs-Dipol-

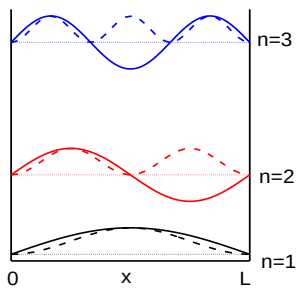



**Abb. 6.1**
Das Teilchen im Kasten.
Typische Wellenzahlten liegen im Bereich von 20 000 $cm^{-1}$.

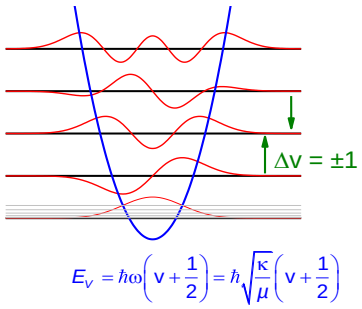



**Abb. 6.2**
Termschema des harmonischen Oszillators. Über dem Grundton sind die rotatorischen Unter-Niveaus angedeutet. Typische Wellenzahlten liegen im Bereich von 1 000 $cm^{-1}$.

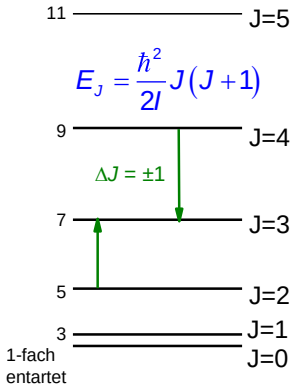



**Abb. 6.3**
Termschema des linearen starren Rotators. Typische Wellenzahlten liegen im Bereich von 10 $cm^{-1}$.

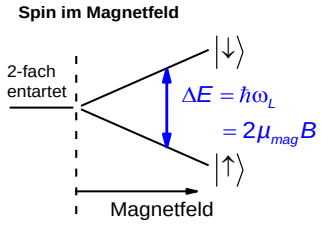



**Abb. 6.4**
Termschema des Spins im Magnetfeld.
Typische Frequenzen liegen für Elektronen-Spins im GHz- und für Kern-Spins im MHz Bereich. (Magnet einige Tesla)

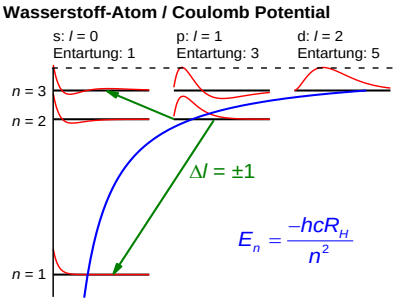



**Abb. 6.5**
Termschema des Elektrons im H-Atom.

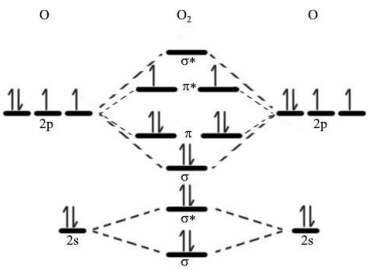



**Abb. 6.6**
Ein Teil der elektronischen Term-Schemata von O und $O_2$.
*en.wikipedia.org/wiki/Molecular_ orbital_diagram*

moment verknüpft ist. Manchmal werden noch die Gestalt der Orbitale, der Entartungsgrad oder andere Information mit eingetragen. *Die Termschemata sind der zentrale Haltegriff, wenn man sich die Implikationen der QM für die Chemie vergegenwärtigen möchte.* Man berechnet die Termschemata mit der QM, man prüft sie mit der Spektroskopie, und man bringt sie in der statistischen Mechanik zur Anwendung, um Gleichgewichts-Material-Eigenschaften aus den „first principles“ der Physik zu begründen.

Eine Bemerkung zur Terminologie: Hier sind Termschemata als Energie-Niveaus notiert. Oft werden auch Wellenzahlen verwendet ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$, die Einheit meist $cm^{-1}$). Dann heißen die Niveaus „Terme“. Zur Umrechnung von Energien zu Wellenzahlen teilt man durch $hc$. (Zur Erinnerung: $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c = \Delta E/(hc)$.)

Wir erinnern zunächst an die Termschemata, die besprochen wurden. Abb. 6.6 zeigt darüber hinaus – um die Perspektive anzudeuten – einen Teil des Term-Schemas der $O_2$-Moleküls. Wir haben hier verschiedene Termschemata separat aufgetragen, welche sich für reale Moleküle überlagern. Bisweilen sorgen die großen Unterschiede in den Energien ($E_{el} >> E_{vib} >> E_{rot}$) dafür, dass man den Überblick behält. In diesen Fällen erscheint die jeweils tieferliegende Ebene als eine Art „Bande“ oberhalb der jeweils höheren Ebene. Solche Banden sind bisweilen spektroskopisch nicht aufgelöst. Grundsätzlich können die Energieniveaus von auch nur mittelgroßen Molekülen in ihrer Gesamtheit zahlreich sein. Erschwerend treten die Feinstruktur (Spin-Bahn-Kopplung), die Hyperfein-Struktur (u.a. hervorgerufen durch Einflüsse des Kern-Spins) und mögliche Kopplungen zwischen verschiedenen Niveaus in das Bild mit ein. Man möchte das Iod-Molekül für einfach halten, aber das Iod-Molekül hat im UV-Vis-Bereich etwa 100 000 Absorptions-Linien. (Hier ist die Rede von isolierten Molekülen, nicht von Molekülen in einer Umgebung. Wechselwirkungen mit Nachbar-Molekülen machen das Bild noch bunter.)

Wir sind hier nicht quantitativ auf die Energie-Differenzen zwischen den verschiedenen Niveaus eingegangen. Die Werte dieser Differenzen sind weit gestreut. Deshalb kann man mit einem enorm breiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums Spektroskopie betreiben. Es beginnt bei der berühmten 21-cm Linie aus der Radio-Astronomie, auch verwendet im Wasserstoff-Maser. (Es sind 21 cm, nicht 21 $cm^{-1}$. Die Frequenz ist 1.42 GHz.) Dieser Übergang wird durch die Hyperfein-Struktur des Wasserstoff-Atoms hervorgerufen (eine Energie-Aufspaltung des 1s-Zustands hervorgerufen durch den Kern-Spin, der parallel oder antiparallel zum Spin des Elektrons stehen kann). Die Frequenz-Skala des Chemikers endet im tiefen Röntgenbereich ($10^{18}$ Hz). Mit dieser Strahlung werden die Rumpf-Elektronen der schweren Elemente angeregt. Eine zentrale Frage ist immer, ob in einem Termschema oder einem Unterschema eines Termschemas die typischen Energiedifferenzen größer als $k_BT$, kleiner als $k_BT$, oder vergleichbar mit $k_BT$ sind. Im ersten Fall ist im thermischen Gleichgewicht stets nur der Grundzustand besetzt. Im zweiten Fall sind viele angeregte Zustände besetzt und es gilt (oft aber nicht immer) der Gleichverteilungs-Satz. In den ersten beiden Fällen spielen die Einzelheiten der Termschemata für die Materialeigenschaften keine große Rolle. Das ist im dritten Fall anders. Der dritte Fall liegt oft bei den Termschemata der Schwingungen vor.

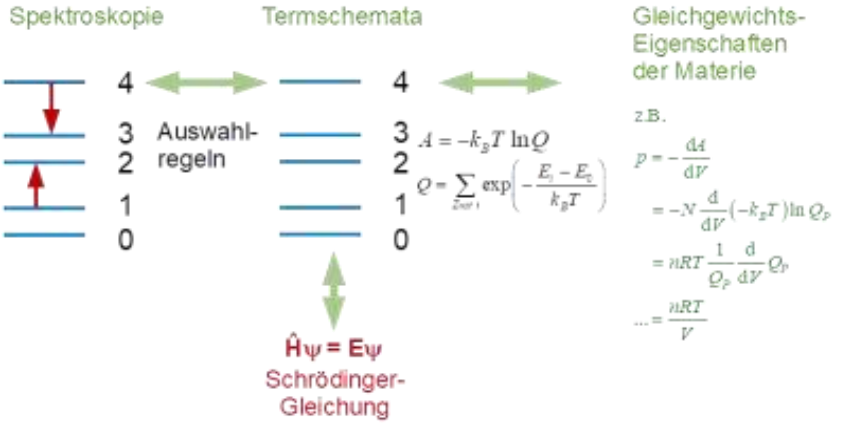



**Abb. 6.7**
Die Termschemata haben ein Schlüsselstellung in der Verbindung zwischen mikroskopischer und makroskopischer Welt.

Aus den Termschemata kann man auch im Rahmen der sogenannten Statistischen Thermodynamik alle Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie errechnen. Eine zentrale Rolle spielt die Zustandssumme $Q$ (rechts in Abb. 6.7). Als Beispiel wird in Abschnitt 19.4 der Druck des idealen Gases aus der Zustandssumme des Teilchens im Kasten errechnet.

Merke

– Die Termschemata sind ein zentrales Bindeglied zwischen der QM, der Spektroskopie und den Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie.

- In einem Termschema wird jedes Energieniveau (bisweilen umgerechnet in Wellenzahlen) als eine horizontale Linie notiert. Die vertikalen Abstände bezeichnen die Energiedifferenzen. Quantenzahlen dienen zur Benennung.
- Erlaubte Übergänge werden als Pfeile zwischen Anfangs- und Endzustand eingezeichnet. Es greifen *Auswahlregeln*, welche besagen, dass Übergänge nur zwischen bestimmten Niveaus „erlaubt“ sind. Ein Übergang ist erlaubt, wenn er an die betreffende Anregung ankoppelt. Deshalb gibt es in verschiedenen Formen der Spektroskopie mitunter verschiedene Auswahlregeln.
- Aus den Termschemata kann man die Zustandssumme errechnen. Aus der Zustandssumme errechnet man die Freie Energie. Aus der Freien Energie kann man – zumindest grundsätzlich – alle Gleichgewichts-Materialeigenschaften errechnen.

## 7 Der harmonischer Oszillator

Bei der Behandlung der Moleküle muss man sich zunächst klarmachen, dass es Wellenfunktionen nicht nur für Elektronen oder Protonen gibt, sondern auch für ganze Atome, also für Partikel, die ihrerseits andere Partikel enthalten. Dieser Atom-Wellenfunktion sind wir begegnet, als die reduzierte Masse eingeführt wurde. Es wurde die Gesamt-Wellenfunktion des H-Atoms geschrieben als $\psi(R,r) = \psi_R(R)\,\psi_r(r)$ mit $R$ der Schwerpunkts-Koordinate und $\psi_R(R)$ einer Wellenfunktion, die sich auf beide Körper gemeinsam (Proton und Elektron) bezog. Diese Wellenfunktion war einfach eine ebene Welle, denn das H-Atom als Ganzes unterlag keinem Potential. Das ist im Folgenden anders.

### *7.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung*

Bei der numerischen Behandlung der Schrödinger-Gleichung versucht man stets, die verschiedenen Koordinaten getrennt voneinander zu behandeln. Das gelingt (z.B.) für das Zentralpotential durch Separation von Radial-Anteil und Winkelanteil. Für die Bewegung von Kernen und von Elektronen ist ein Separations-Ansatz im engeren Sinne nicht möglich. Schließlich bedingen ja die Molekülorbitale die chemische Bindung und damit auch den Kern-Abstand. Man kann aber die Elektronen-Koordinaten und die Kern-Koordinaten *nacheinander* behandeln. Das ist der Inhalt der Born-Oppenheimer-Approximation. Ausgenutzt wird die Separation der Zeit-Skalen. Diese liegt vor, weil Kerne aufgrund ihrer größeren Masse langsamer schwingen als Elektronen. Kernschwingungen beobachtet man im Infraroten (entsprechend Frequenzen von einigen $10^{13}$ Hz); elektronische Übergänge beobachtet man im UV-Vis Bereich (entsprechend Frequenzen von einigen $10^{15}$ Hz).

Der Born-Oppenheimer-Approximation folgend, hält man für die Berechnung der elektronischen Wellenfunktionen die Kernpositionen bei bestimmten Werten fest. Man bestimmt für diesen Kernpositionen die Orbitale und die Energie-Erwartungswerte. Diese Rechnung wiederholt man für viele verschiedene Kernpositionen und erhält so eine „Potential-Landschaft“. Man spricht auch von einem *potential energy surface* (PES). Ein Beispiel für eine Potential-Landschaft ist in Abb. 7.1 gezeigt. Auch das Morse-Potential (Abb. 7.2) ist eine Potential-Landschaft. Potential-Landschaften werden oft als Funktion von nur einer Kernkoordinate dargestellt. Für größere Moleküle sind sie Schnitte durch höherdimensionale Räume, aufgespannt durch die verschiedenen Kern-Koordinaten.

Sobald die Potential-Landschaft bestimmt ist, kann man auch die Bewegung der Atome quantenmechanisch behandeln. Nahe des Minimums einer Potential-Landschaft approximiert man das Potential gerne durch eine Parabel. Für diesen Fall (für den harmonischen Oszillator) ist die Schrödinger-Gleichung analytisch lösbar.

Bisweilen rechnet man auf der Ebene der Kernbewegung aber auch klassisch weiter. Man leitet aus den Potentialen die zugeordneten Kräfte ab ($F = -\mathrm{d}V/\mathrm{d}r$) und benutzt diese im 2. Newtonschen Axiom ($F = ma$ mit $a$ der Beschleunigung). Dieses Rechenverfahren führt den Namen „Molekulardynamik.“ Für realistische Rechnungen (sowohl quantenmechanische als auch molekulardynamische) ist es dabei wichtig, die Potential-Landschaft korrekt bestimmt zu haben. Zum Beispiel ist das Morse-Potential (Abb. 7.2) für solche Rechnungen nicht gut genug.

<u>Merke</u>

- Weil Kerne sich langsamer bewegen als Elektronen, hält man die Kern-Positionen gerne für die Bestimmung der elektronischen Wellenfunktionen konstant.
- Wiederholung dieser Rechnung für verschiedene Kernpositionen führt zur Potential-Landschaft (zum potential energy surface).

## *7.2 Zwei-atomige Moleküle*

Für zwei-atomige Moleküle ist die Potential-Landschaft eindimensional. Von den insgesamt sechs Koordinaten beschreiben drei die Translation und zwei die Orientierung im Raum. Die verbleibende Koordinate ist der Abstand der beiden Kerne, *r*. Abb. 7.2 skizziert ein typisches Potential, das sogenannte Morse-Potential. Dieses Potential wendet man auch auf einzelne Bindungen im größeren Molekülen an. Das Morse-Potential ist gegeben als

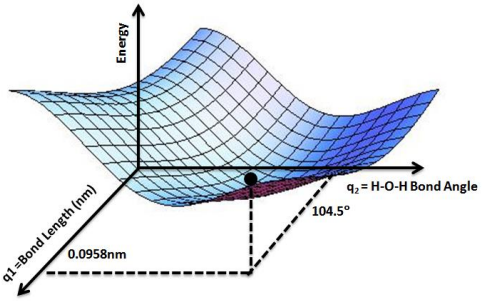



**Abb. 7.1**
Ein Schnitt durch die Potential-Landschaft des $H_2O$-Moleküls. Die beiden Koordinaten sind die Länge der OH-Bindungen (als gleich groß für beide Bindungen angenommen) und der Bindungswinkel. Eine asymmetrische Streckung würde eine dritte Koordinate darstellen (nicht gezeichnet).
*en.wikipedia.org/wiki/Potential_energy_surface*

Glg. 7.1

$$V = hcD_{eq}\left(1-\exp\left(-a\left(r-r_e\right)\right)\right)^2$$

$D_e$ ist die Tiefe des Potentialtopfes (in Einheiten von Wellenzahlen, deshalb der Vorfaktor *hc*), $r_e$ ist Abstand beim Minimums des Potentials und $a^{-1}$ ist eine Maß für die Breite des Minimums. Das Morse-Potential ist vor allem von didaktischem Wert. Es ist die einfachste Formel, die die Gestalt der Potential-Landschaften in etwa beschreibt. So *ungefähr* sehen die realistischen Potentiale aus, aber die Unterschiede zwischen den realistischen Potentialen und dem Morse-Potential sind durchaus praktisch relevant.

Das Morse-Potential läuft bei großen Abständen flach aus. Deshalb erlaubt es die *Dissoziation*. Es läuft *exponentiell* aus. Deshalb ist es kurzreichweitig. Verwechseln Sie nicht das Morse-Potential mit dem 6–12 Potential. Die Gestalt der beiden Potentiale ist ähnlich, aber der exponentielle Abfall bei großen *r* sorgt dafür, dass das Morse-Potential bei Abständen von einigen nm im engeren Sinne bedeutungslos ist. Das ist bei der van-der-Waals Anziehung (die dem $1/r^6$-Term im 6–12-Potential zugrunde liegt) anders.

Bei kleinen Abständen steigt das Morse-Potential steil an. Dies ist die Konsequenz der Austausch-Wechselwirkung. Dazwischen liegt das bekannte Minimum. $r_e$ heißt auch „Gleichgewichtsabstand“, weil bei diesem Attraktion und Repulsion ein Kräfte-Gleichgewicht herstellen (ein *Kräfte*-Gleichgewicht, kein thermodynamisches Gleichgewicht).

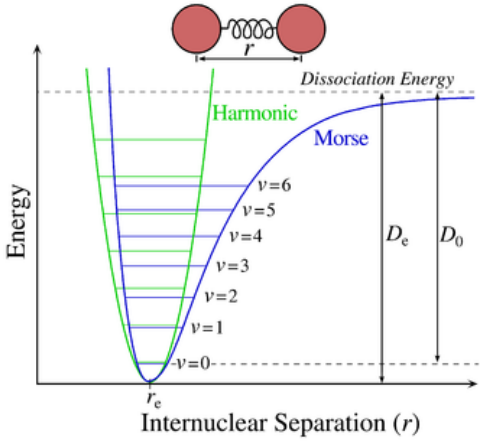



**Abb. 7.2**
Schematische Darstellung des Morse-Potentials mit dem Termschema der Schwingungen (s. auch Glg. 8.12).
*de.wikipedia.org/wiki/Morse-Potential*

Die grüne Parabel in Abb. 7.2 zeigt die schon weiter oben angesprochene Taylor-Entwicklung bis zum 2. Glied um das Minimum herum. Sie führt uns zum Parabel-Potential. Man schreibt

Glg. 7.2

$$V\left(r\right) \approx \frac{1}{2}k\left(r-r_e\right)^2$$

*k* ist die Federkonstante (auch „Kraftkonstante“). Das Termschema besteht aus einer Leiter von äquidistanten Niveaus. Die Energie-Eigenwerte sind

Glg. 7.3

$$E_{\mathrm{v}} = \hbar\omega_0\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right)$$

v ist die Schwingungsquantenzahl.[68] $\omega_0$ ist dieselbe Resonanzfrequenz, welche sich auch aus der klassischen Behandlung ergibt. Es gilt:

Glg. 7.4

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Zur Erinnerung: In der klassischen Behandlung ist die Kraft auf den Oszillator gegeben als $F = -kx$. Man setzt das zweite Newtonsche Axiom an (Kraft = Masse × Beschleunigung, die letztere gegeben als $d^2r/dt^2$) und findet, dass die Funktion $x_0 \cos(\omega_0 t)$ mit $\omega_0$ aus Glg. 7.4 diese Differentialgleichung löst.

Die Eigenfunktionen sind

Glg. 7.5

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(x) \exp\left(-\frac{1}{2}x^2\right), \qquad x = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}(r - r_e)$$

$H_n$ sind die Hermiteschen Polynome. Die erste drei Hermiteschen Polynome sind $H_0 = 1$, $H_1 = x$ und $H_2 = 4x^2 - 2$. Weitere Einzelheiten sind in Wikipedia angegeben. Die Herleitung findet sich in Wedler. Wegen $H_0 = 1$ ist der Grundzustand eine Gauß-Funktion mit der Breite $\sigma = (\hbar/(m\omega))^{1/2}$.
Übungsaufgabe: Prüfen Sie für diese Funktion die Unschärfe-Relation nach. Benutzen Sie dafür die Relationen $\Delta x = \sigma/2$, $\Delta p = (\langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2)^{1/2}$, $\langle p^2\rangle = 2mE$, $E = 1/2\ \hbar\omega$ und $\langle p\rangle = 0$. Die Relation $\Delta x = \sigma/2$ (statt $\Delta x = \sigma$) resultiert daher, dass man $\Delta x$ aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeit berechnet, nicht aus der Wellenfunktion selbst (aus $|\psi|^2$, nicht aus $\psi$).

Die Auswahlregel für die Dipol-Übergänge lautet

Glg. 7.6

$$\Delta\mathrm{v} = \pm 1$$

Übungsaufgabe: Zeigen Sie, dass das Übergangs-Dipolmoment für den Übergang von v = 0 zu v = 2 verschwindet.

Merke

- Das Termschema des harmonischen Oszillators besteht aus äquidistanten Linien mit dem Abstand $\hbar\omega_0$.
- Die Frequenz $\omega_0$ entspricht der klassischen Schwingungsfrequenz. Sie ist gegeben als $\omega_0 = (k/\mu)^{1/2}$.
- Die Auswahlregel für den harmonischen Oszillator ist $\Delta\mathrm{v} = \pm 1$.

### *7.3 Gleichverteilungssatz für den harmonischen Oszillator*

Der harmonische Oszillator ist didaktisch ein dankbares Beispiel im Zusammenhang mit dem *Gleichverteilungs-Satz*. Der letztere entstammt der klassischen Mechanik. Ein „Freiheitsgrad“ ist im Kontext der

[68] Verwechseln sie nicht v (vau) mit dem griechischen ν (nu). Wenn man das v kursiv schreibt, ist es kaum noch vom griechischen ν zu unterscheiden.

Gleichverteilungssatzes ein „quadratischer Beitrag zur Energie-Funktion“. Wenn die Energie-Funktion nur solche quadratischen Beiträge hat (das ist der Fall, wenn die harmonische Schwingung, die Translation, und die Rotation beitragen), kann man die Beiträge abzählen und diese Zahl *f* nennen. Es gilt dann für die mittlere thermische Energie

Glg. 7.7

$$\langle E \rangle = f \frac{k_B T}{2}$$

Der Beweis des Gleichverteilungssatzes für den allgemeinen Fall ist langwierig. Für den harmonischen Oszillator ist $f = 2$ (kinetische und potentielle Energie in einer Dimension). Wenn – erstens – die Energie-Niveaus alle äquidistant liegen (das ist für das Parabelpotential der Fall), wenn – zweitens – die Boltzmann-Verteilung gilt, und wenn – drittens – die Energie-Niveaus so dicht liegen, dass man von der Summe zum Integral übergehen darf, dann gilt

Glg. 7.8

$$\langle E \rangle = \frac{\sum E_i \exp\left(-E_i / \left(k_B T\right)\right)}{\sum \exp\left(-E_i / \left(k_B T\right)\right)} \approx \frac{\int_0^\infty E \exp\left(-E / \left(k_B T\right)\right) \mathrm{d}E}{\int_0^\infty \exp\left(-E / \left(k_B T\right)\right) \mathrm{d}E} = k_B T$$

Für das Integral im Zähler wendet man partielle Integration an. Man kann sich aber auch merken, dass der Mittelwert über eine exponentiell verteilte Größe (Gewichtsfunktion $\exp(-x/\xi)$) den Wert $\xi$ hat. *Für den speziellen Fall des harmonischen Oszillators ist der Gleichverteilungssatz also relativ einfach zu beweisen.*

Achtung: Konkret liegen die Schwingungs-Niveaus für kleine Moleküle eben *nicht* dicht in dem Sinne, dass man von der Summe zum Integral übergehen dürfte. Für den Schwingungsanteil von kleinen Molekülen gilt deshalb auch der Gleichverteilungssatz *nicht*. Das tut der mathematischen Behandlung oben keinen Abbruch.

### *7.4 Zur Nullpunkts-Energie*

Für viele praktische Zwecke könnte man den Term (v + ½) in Glg. 7.3 durch den Term v ersetzen. Dann hätte der Grundzustand die Energie null. Man würde alle anderen Energien auf die Energie des Grundzustands beziehen, statt auf das Minimum des Parabel-Potentials. Das tut man aus zwei Gründen nicht:

- Den Umstand, dass die Energie des Grundzustands um den Wert $\hbar\omega/2$ oberhalb des Scheitelpunkt der Parabel liegt, kann man experimentell anhand von Isotopen-Effekten nachprüfen. Die Dissoziations-Energie des Deuterium-Moleküls ist höher als die Dissoziations-Energie des Wasserstoff-Moleküls (444 kJ/mol, zu vergleichen mit 436 kJ/mol für $H_2$). Dabei sind natürlich beide Energien relativ zum dissoziierten Zustand (bei $r = \infty$) gemessen, nicht relativ zum Minimum der Potentialkurve. Das Minimum der Potentialkurve (errechnet unter Ausnutzung der Born-Oppenheimer-Approximation) hat für $H_2$ und $D_2$ denselben Wert (relativ zum Zustand bei $r = \infty$).
  Beachten Sie: Aufgrund der Nullpunkts-Energie ist die Dissoziations-Energie verschieden von der Tiefe des Potential-Minimums. Vergleichen Sie dazu die Größen $D_0$ und $D_e$ in Abb. 7.2.
- Die Nullpunkts-Energie ist verknüpft mit der „Nullpunkts-Bewegung“. „Nullpunkts-Bewegung“ ist hier in Anführungszeichen gesetzt, weil der Erwartungswert von *r* zeitlich konstant ist. Mit „Nullpunkts-Bewegung“ ist die Unschärfe-Relation gemeint. Auch die Unschärfe-Relation ist experimentell

nachprüfbar. Man kann z.B. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Streuexperimenten vermessen. Eine besonders eindrückliche Konsequenz der „Nullpunkts-Bewegung“ ist der Umstand, dass Helium bei Atmosphärendruck auch nahe am absoluten Nullpunkt nicht kristallisiert. Es geht stattdessen in die suprafluide Phase über. Gemäß dem sogenannten „Lindemann Kriterium“ schmilzt ein Kristall bei etwa der Temperatur, bei der die Amplitude der Gitterschwingungen 20% des interatomaren Abstands beträgt. Bei Helium macht bereits die Amplitude der „Nullpunkts-Bewegung“ 30 % dieses Abstands aus. Bei Helium ist die Nullpunkts-Bewegung besonders groß, weil die Masse klein ist. (Die Nullpunkts-Energie ist $\hbar\omega/2$ mit $\omega = (\kappa/m)^{1/2}$.) Die Einzelheiten sind natürlich komplizierter. Insbesondere müsste man die Suprafluidität in die Betrachtung mit einbeziehen.

Kehren wir noch einmal kurz zu den Isotopen-Effekten zurück. Wie oben besprochen, liegt der Grundzustand der CH-Bindung etwas höher als der Grundzustand der CD-Bindung (D: Deuterium). Nachdem die Potentialkurve aber auch nahe bei null eine kleine Asymmetrie hat (also keine perfekte Parabel ist), ist die CH-Bindung etwas länger als die CD-Bindung. Die Differenz beträgt bei Methan 0.004 Å [69]. Die Konsequenzen für die Struktur sind minimal. Der Unterschied macht sich aber bemerkbar bei der Polarisierbarkeit. Die Polarisierbarkeit eines Moleküls ist korreliert mit dem Molekülvolumen (Abschnitt 19.1). Deshalb hat deuteriertes Polystyrol eine etwas höhere Polarisierbarkeit als protoniertes Polystyrol. Dies führt zu zwei leicht verschiedenen Hildebrand-Parametern[70] und – bei genügend hohen Molekulargewichten – zur Entmischung von protoniertem und deuteriertem Polystyrol.[71]

Merke

- Der Grundzustand des Morse-Potentials (und auch des harmonischen Oszillators) liegt aufgrund der Unschärfe-Relation oberhalb des Potential-Minimums. Dieser Sachverhalt ist anhand der Dissoziations-Energien experimentell überprüfbar.
- Die „Nullpunkts-Energie“ ist verknüpft mit der „Nullpunkts-Bewegung“.
- Auf die Nullpunkts-Energie gehen eine Reihe von Isotopen-Effekten zurück.

### *7.5 Drei- und mehr-atomige Moleküle*

Wir wenden uns jetzt Molekülen mit mehr als zwei Atomen zu. Die Potential-Landschaft ist dann (auch nach Abzug der Koordinaten, welche Translation und Rotation beschreiben) eine Landschaft in mehreren Dimensionen. Wenn wir die Potential-Landschaft am Minimum Taylor-entwickeln und nach dem zweiten Term abbrechen, erhalten wir die Formel:

$$V = \sum_{i,j} V_{ij} x_i x_j \qquad \text{Glg. 7.9}$$

Beachten Sie: Es treten Mischterme auf. Man schreibt Glg. 7.9 auch gerne in Matrix-Form

---

69 Bartell, L. S.; Kuchitsu, K.; Deneui, R. J., Mean and Equilibrium Molecular Structures of Methane and Deuteromethane as Determined by Electron Diffraction. *Journal of Chemical Physics* 1961, 35, (4), 1211

70 Etwas verkürzt: Zwei Stoffe sind gut mischbar, wenn ihre Hildebrand-Parameter ähnlich sind.

71 Es sei kurz ein weiterer Isotopen-Effekt genannt, der in Geochemie und Paläontologie wichtig ist. Eine veränderte Masse zieht veränderte Schwingungsfrequenzen und in der Folge eine veränderte Vibrations-Zustandssumme nach sich (Glg. 19.55). Die Vibrations-Zustandssumme geht in die Freie Energie ein (Glg. 19.54) und beeinflusst so Verteilungsgleichgewichte zwischen verschiedenen Phasen. Es spielt hier eine Rolle, dass die Umgebung eines Moleküls ebenfalls einen Einfluss auf die Schwingungsfrequenzen nimmt. Die Schwingungsfrequenzen in Eis und Wasserdampf sind leicht verschieden (und verschieden für $H_2{}^{18}O$ und $H_2{}^{16}O$). Es kommt zur „Isotopenfraktionierung“. Die Einzelheiten sind sicherlich kompliziert, aber im Endeffekt sagt das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis an einer bestimmten Tiefe eines Bohrkerns aus Antarktis-Eis etwas über das Klima zum Zeitpunkt der Entstehung aus.

Glg. 7.10

$$V = \begin{bmatrix} x_1 & \dots & x_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{11} & \dots & V_{1N} \\ \dots & \dots & \dots \\ V_{N1} & \dots & V_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ \dots \\ x_N \end{bmatrix}$$

Die Matrix ist die Hess-Matrix. Wegen $x_1x_2 = x_2x_1$ müssen die Nebendiagonal-Elemente der Hess-Matrix symmetrisch sein ($V_{12} = V_{21}$). Die Hess-Matrix ist symmetrisch – und damit diagonalisierbar. Wir können aus den Koordinaten $\{x_1, \dots x_N\}$ durch Linearkombinationen neue Koordinaten $\{\tilde{x}_1, \dots \tilde{x}_N\}$ bilden, für die gilt

Glg. 7.11

$$V = \sum_i \tilde{V}_{ii} \tilde{x}_i^2 == \sum_i \frac{1}{2} \tilde{\kappa}_{ii} \tilde{x}_i^2$$

Diese neuen Koordinaten $\{\tilde{x}_i\}$ heißen „Normal-Koordinaten“. Für die Kräfte wählen wir ebenfalls das transformierte Koordinatensystem. Eine Kraft $\tilde{F}_i$ ist also nicht eine Kraft auf ein einzelnes Atom. Es ist eine Summe von Kräften auf die verschiedenen Atome, die eine kombinierte Bewegung dieser Atome entlang der Normalkoordinaten hervorruft. Für diese Kräfte gilt

Glg. 7.12

$$\tilde{F}_i = -\frac{\partial V}{d\tilde{x}_i} = -\tilde{\kappa}_{ii} \tilde{x}_i$$

Wenn wir diese Kraft in das zweite Newtonsche Axiom einsetzen, erhalten wir ein erneut ein homogenes System von linearen Differentialgleichungen zweiter Ordnung:

Glg. 7.13

$$\tilde{m}_i \ddot{\tilde{x}}_i = -\tilde{\kappa}_{ii} \tilde{x}_i$$

Die Masse wurde mit einer Tilde versehen, weil es sich um eine gewichtete Summe der Massen der einzelnen Atome handelt. Man spricht von einer „modalen Masse“.

*Da wir Normalkoordinaten verwendet haben, zerfällt das Gleichungssystem in N unabhängige Schwingungsgleichungen.* Zu jeder Schwingung gibt es eine Anfangsbedingung ($\tilde{x}_{i,0} = \tilde{x}_i(t = 0)$) und wir können die Bewegung schreiben als

Glg. 7.14

$$\tilde{x}_i(t) = \tilde{x}_{i,0} \exp(\mathrm{i}\omega_i t), \qquad \omega_i = \sqrt{\frac{\tilde{\kappa}_{ii}}{\tilde{m}_i}}$$

Durch Transformation auf Normalkoordinaten erhalten wir die „Normalschwingungen“. Abb. 7.3 zeigt einige Beispiele. Die Normalschwingungen kann man quantenmechanisch behandeln, genau wie die Schwingung des zwei-atomigen Moleküls. Man muss lediglich in Erinnerung behandeln, dass die $\tilde{x}_i$, $\tilde{k}_{ii}$ und $\tilde{m}_i$ aus einer Koordinatentransformation hervorgehen. Die Normalschwingungen sind „Moden“ in dem Sinne, dass die Zeitabhängigkeit aller Positionen von der Form $\exp(-\mathrm{i}\omega t)$ ist.

Bei der Bestimmung der Normalkoordinaten werden bisweilen Symmetrie-Argumente genutzt, die über den Rahmen dieses Skripts hinausgehen. Es kommt die sogenannte „Darstellungstheorie“ der Symmetriegruppen zum Einsatz. Aus diesem Formalismus leiten sich Bezeichnungen für bestimmte Moden ab.

Die einfacheren Moden (Streck-Schwingungen, Biege-Schwingungen, scissor mode, wagging mode, rocking mode…) benennt man so, dass man mit etwas Übung aus dem Namen die Art der Bewegung ableiten kann. Bei komplizierteren Bewegungen stehen solche Begriffe nicht mehr zu Verfügung und man greift auf die Darstellungstheorie zurück. Beispiele für solche Bezeichnungen (die hier nicht erklärt werden können) sind „$A_{1g}$“, „$B_2$“ oder „$E_g$“. Auch bei komplizierten Molekülorbitalen wird dieser Symmetrie-basierte Formalismus bisweilen angewandt. Die Orbitale werden dann entsprechend benannt.

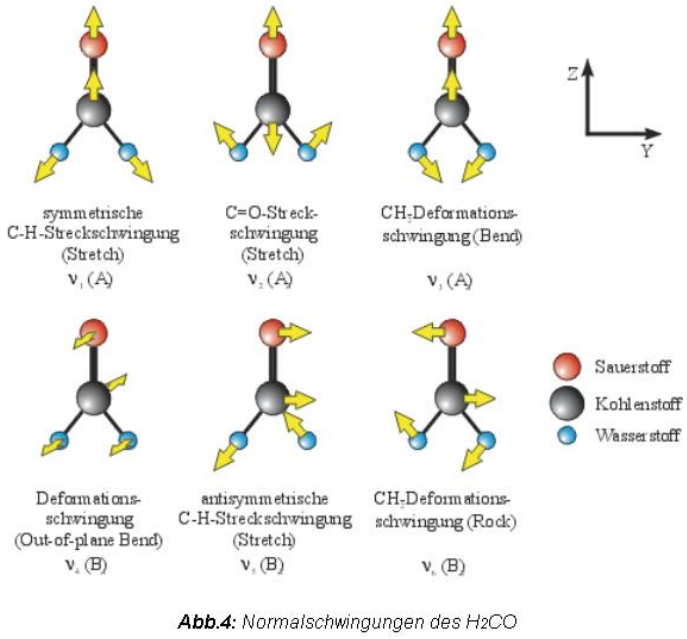



**Abb. 7.3**
Die Normalschwingungen des Formaldehyds.
*www.pci.uni-heidelberg.de/pci/cschulz/de.spectro_h2co.html*

Merke

– Bei drei- und mehr-atomigen Molekülen sind Molekül-Schwingungen stets Normal-Schwingungen.

## 8 Rotations-Schwingungs-Spektren

### *8.1 Allgemeines*

Die reinen Rotationsspektren liegen im Mikrowellenbereich. Dieser Bereich ist technisch ungünstig und die Mikrowellen-Spektroskopie ist deshalb nicht weit verbreitet. Die Molekülwolken in den Sternentstehungsgebieten haben ein reiches Mikrowellenspektrum. Es sind Emissions-Spektren, weil die Wolken optisch dünn sind und weil die Rotation thermisch angeregt ist.

Wir beschränken uns im Folgenden auf den linearen Rotator. Für gewinkelte Moleküle ist alles viel komplizierter. Abb. 5.4 zeigt zur Illustration das Rotationsspektrum des Wassers (das Rotationsspektrum, nicht das Rotations-Schwingungs-Spektrum).

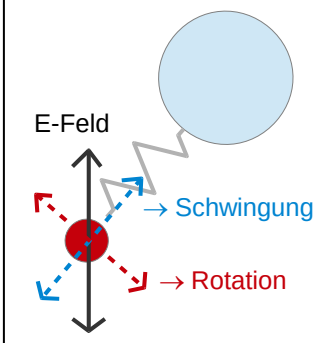



**Abb. 8.1**
Falls ein Molekül nicht genau parallel zum elektrischen Feld-Vektor der externen Strahlung liegt, regt das elektrische Wechselfeld sowohl Schwingung als auch Rotation an. Dieses klassische Argument wird von der QM bestätigt.

Es zeigt sich, dass man die Rotation auch anhand der kombinierten Anregung mit Schwingungen studieren kann. Das ist der Inhalt des folgenden Abschnitts. Abb. 8.1 illustriert auf klassischer Ebene, warum ein elektrisches Wechselfeld, welches eine Schwingung anregt, gleichzeitig auch eine Rotation anregen kann. Im allgemeinen wird das Molekül nicht parallel zum Feld-Vektor stehen. Dann muss man den Feldvektor in Komponenten parallel und senkrecht zur Schwingungsrichtung zerlegen. Die Komponente senkrecht zur Schwingungs-Richtung übt ein Drehmoment aus und regt damit eine Rotation an. Die quantenmechanische Rechnung zeigt, dass bei linearen Moleküle *immer* mit einer Schwingung auch eine Rotation angeregt wird. Die Auswahlregeln lautet $\Delta v = \pm 1$ für die Schwingung (den harmonischen Oszillator vorausgesetzt) und $\Delta J = \pm 1$ für die Rotation (mit $J$ der Rotationsquantenzahl). Übergänge mit $\Delta J = 0$ (also eine Anregung der Schwingung ohne simultane Anregung der Rotation) sind für lineare Moleküle nicht erlaubt. Übergänge mit $\Delta J = 0$ sind erlaubt, falls die Rotations-Achse nicht senkrecht auf dem Übergangs-Dipolmoment der Schwingung steht. Für lineare Moleküle stehen die Schwingungs-Richtung und die Rotations-Achse stets senkrecht zueinander.

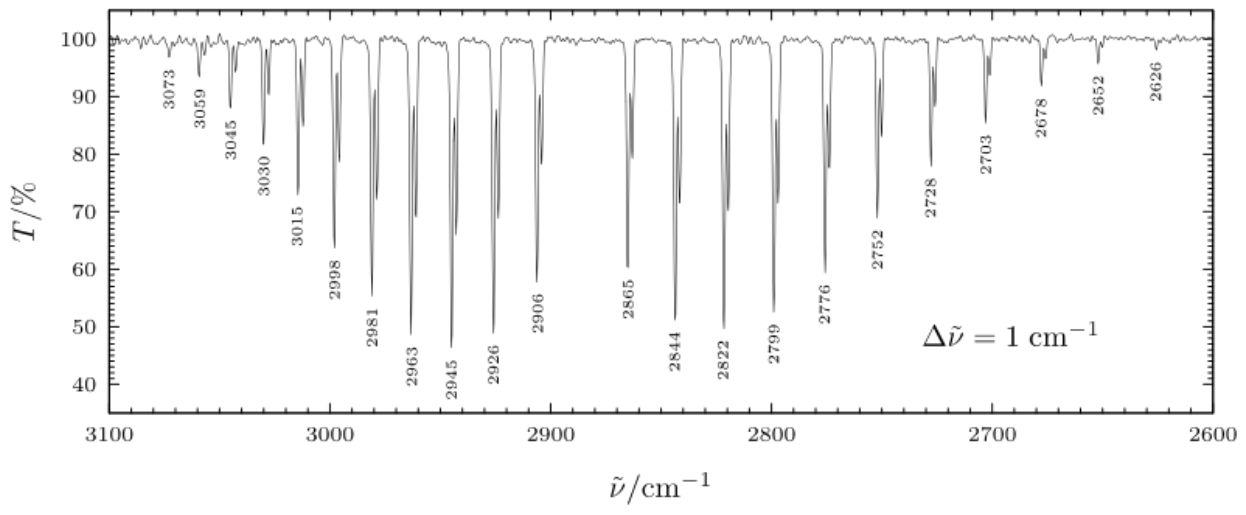



**Abb. 8.2**
Das Rotations-Schwingungs-Spektrum von gasförmigem Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur. Beachten Sie, dass die Wellenzahlen ansteigend nach links notiert sind. Hier kommt man der Tradition entgegen, Wellenlängen nach rechts aufzutragen. Beachten Sie weiterhin, dass die Linien entgegen der Behauptung im Text *nicht* strikt äquidistant liegen. Darauf wird in Abschnitt 8.3 eingegangen. *de.wikipedia.org/wiki/Infrarotspektroskopie*

Der Umstand, dass lineare Moleküle nicht um ihre Hauptachse rotieren können, ist übrigens nicht trivial. An dieser Stelle wird oft dahingehend argumentiert, dass die Atome als Punkte zu betrachten seien und dass Punkte nicht rotieren können. Diese Aussage kann man etwas präzisieren. Weder das Chlor-Atom noch das Wasserstoff-Atom im HCl sind Punkte im engeren Sinne. Das HCl-Molekül hat eine endliche Ausdehnung auch senkrecht zu seiner Hauptachse. Aber: Diese endliche Ausdehnung hat ihre Ursache in der endlichen Ausdehnung der *Elektronen*hüllen. Wenn das HCl-Molekül um seine Hauptachse rotiert, dann kommt dies deshalb auch einer elektronischen Anregung gleich. Diese elektronische Anregung gibt es (!). Sie erfolgt aber im UV, nicht im Infraroten.

Dies Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ führt zu der charakteristischen Gestalt des Rotations-Schwingungs-Spektrums wie in Abb. 8.2 gezeigt.[72] Man sieht zwei Zweige (den „P-Zweig“ und den R-Zweig“), bestehend aus äquidistanten Linien. Für den P-Zweig ist die Wellenzahl etwas kleiner als die Wellenlänge der reinen Schwingungsübergangs. Für diesen Zweig ist $\Delta J = -1$. Für den R-Zweig ist es umgekehrt. (Achtung: Die *Linien* sind äquidistant, nicht die Terme. Für den harmonischen Oszillator sind die Terme äquidistant, was zu einer einzigen Linie führt.) Zwischen P-Zweig und R-Zweig liegt für manche Moleküle und Schwingungen ein „Q-Zweig“, entsprechend zu $\Delta J = 0$. Auf dem Q-Zweig liegen alle Rotationsübergänge (nahezu) übereinander und es handelt sich deshalb im eine einzelne, kräftige Linie. Abweichungen von dem Modell des starren Rotators bewirken, dass die Wellenzahlen zu den verschiedenem Werten von $J$ eben doch nicht exakt gleich sind. Das sieht man der Linienform auch an. Der Name Q-Zweig (statt „Q-Linie“) ist dem Betrachter deshalb plausibel.

Um nachzuvollziehen, dass die verschiedenen Linien des P-Zweigs und des R-Zweigs äquidistant liegen, muss man sich an die Energie-Eigenwerte des linearen starren Rotators erinnern, gegeben als:

[72] www.phys.ufl.edu/courses/phy4803L/group_III/infra_red/irspec.pdf

Glg. 8.1

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$
$$= hcB\, J(J+1)$$

In Zeile 2 wurde Rotationskonstante *B* eingeführt. *B* hat die Einheit einer Wellenzahl. Typische Werte (in Einheiten von $cm^{-1}$) liegen im einstelligen bis unteren zweistelligen Bereich. *B* ist gegeben als

Glg. 8.2

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$

Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Energieniveaus ist:

Glg. 8.3

$$h\nu = E_J - E_{J-1} = hcB\left(J(J+1) - (J-1)J\right)$$
$$= hcB\left(J^2 + J - J^2 + J\right) = 2hcBJ$$

Dieses Argument ist in Abb. 8.3 nochmals skizziert. Wenn man noch bedenkt, dass man durch *hc* teilen muss, um von der Energie-Differenz zur Wellenzahl zu gelangen, errechnet man den Abstand zwischen zwei Linien als 2*B*. Für $H^{35}Cl$ hat *B* den Wert 10.593 $cm^{-1}$.

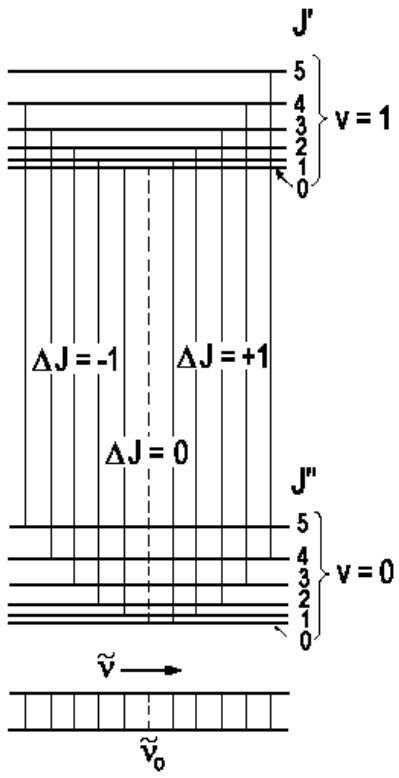



**Abb. 8.3**
Energieschema des starren Rotators mit Auswahlregeln
*www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/ Kap_III/ Rot-Vib-Spektren.htm*

Zur molekularen Interpretation von *B* erinnern wir zunächst daran, dass das Trägheitsmoment der Quotient zwischen Drehimpuls und Winkelgeschwindigkeit ist (Abschnitt 5.3). Das Trägheitsmoment spielt für die Rotation die Rolle, welche die Masse in der Translation hat. Wir betrachten ein zwei-atomiges Molekül. Liege die Rotationsachse senkrecht zur Molekül-Achse. Dann gilt

Glg. 8.4

$$I = \mu r^2$$

Aufgabe: Errechnen Sie für HCl aus der Rotationskonstante $B = 10.593\ cm^{-1}$ den Abstand zwischen Wasserstoff-Atom und Chlor-Atom.

In Abb. 8.2 erscheint jede Linie als Dublett. Dies ist ein *Isotopen-Effekt*. Chlor liegt in den beiden Isotopen $^{35}Cl$ (75.77 %) und $^{37}Cl$ (24.23 %) vor. Die reduzierten Massen der Moleküle $H^{35}Cl$ und $H^{37}Cl$ sind leicht verschieden und deshalb sind es auch die Wellenzahlen der IR-Absorption.

### *8.2 Zu den Linienstärken*

Wir besprechen im Folgenden die Stärken der verschiedenen Linien. Vorbereitend präzisieren wir den Begriff der Linienstärke. Betrachte einen Gasraum (oder auch eine Küvette), welche mit einem absorbierenden Medium gefüllt ist. Die Absorptionswahrscheinlichkeit am Ort *x* ist stets proportional zur Intensität des Lichts am Ort *x*. Deshalb gilt die Differentialgleichung

Glg. 8.5

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}x} = -\alpha I$$

$\alpha$ ist der Extinktions-Koeffizient. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist

Glg. 8.6

$$I = I_0 \exp(-\alpha x)$$

Man kann Glg. 8.6 invertieren gemäß

Glg. 8.7

$$\alpha = -\frac{1}{I}\frac{\mathrm{d}I}{dx} = \frac{1}{x}\ln\frac{I_0}{I}$$

Der Extinktions-Koeffizient hat die Einheit einer inversen Länge. Zur Extinktion trägt neben der Absorption auch die Streuung bei. Absorption kann man von Streuung anhand der Wärme-Entwicklung unterscheiden.[73] Weil photothermische und photoakustische[74] Spektroskopie auf der Detektion von Wärme (statt der transmittierten Intensität) aufbauen, sind sie nur auf Absorption empfindlich.

Wir vernachlässigen im Folgenden die Streuung. Weiterhin gehen wir davon aus, dass es sich auch nicht um eine metallisches Medium handelt. Bei Metallen schwingen die Elektronen *gegen* das Licht, was zwar zu einem exponentiellen Abfall der Welle führt, jedoch nicht mit Dissipation der Energie und Wärme-Entwicklung verbunden ist. (Dissipation und Wärmeentwicklung gibt es in dem Ausmaß, in dem das Metalle nicht perfekt ist.) Metalle reflektieren die Welle, statt sie zu absorbieren. Die Eindringtiefe der Welle ist einige 100 nm. Für Absorption oder Extinktion im Sinne von Lambert-Beer ist $\alpha^{-1}$ dagegen in der Regel deutlich größer als 1 µm. Man kann ausgehend vom Bohr-Modell zeigen, dass für sehr starke Absorption die Eindringtiefe einer elektromagnetischen Welle in eine Medium von der Größenordnung der Wellenlänge ist (nicht von der Größenordnung der Molekülmesser).

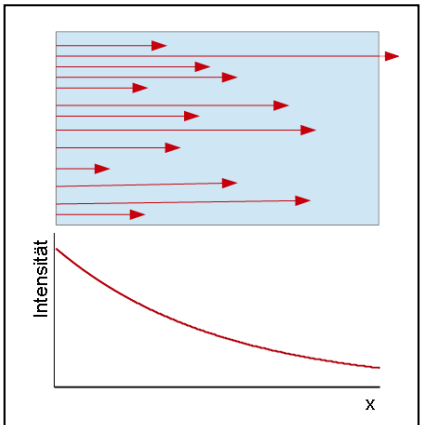



**Abb. 8.4**
Gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz fällt die Intensität eines Lichtstrahls in einem absorbierenden Medium exponentiell ab.

Man rechnet oft vom Extinktionskoeffizienten auf den *dekadischen molaren Extinktionskoeffizient* um gemäß

Glg. 8.8

$$I = I_0 10^{-\varepsilon c x}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{cx}\log_{10}\frac{I_0}{I}$$

[73] Absorption führt meistens, aber nicht strikt immer zu einer Wärmeentwicklung. Es kann auch zu nachfolgender Fluoreszenz kommen.

[74] Bei der photoakustischen Spektroskopie macht man sich zunutze, dass eine periodische Wärmeausdehnung eine Schallwelle auslöst.

*c* ist die Konzentration (meistens in Einheiten von mol/L; *c* ist *nicht* die Lichtgeschwindigkeit). Verwechseln sie nicht ε mit der dielektrischen Funktion. Starke Farbstoffe haben molare Extinktionskoeffizienten von einigen 10 000 $cm^{-1}L/mol$.

Der Logarithmus in Glg. 8.8 (und auch in Glg. 8.7) ist dann von besonderer Bedeutung, wenn die Transmission nahe bei der Null liegt. Wenn man die Transmission selbst betrachtet, mag der Unterschied zwischen 1 % und 0.1 % als klein erscheinen. Er ist u.U. auch schwer zu messen. Für den Extinktionskoeffizienten macht dieser Unterschied aber eine Dekade aus, genauso wie der Sprung von 100 % zu 10 %. (Unter Umständen muss man sich bei der Bestimmung des Logarithmus aus experimentellen Daten vergewissern, dass man die Null-Linie mit ausreichender Genauigkeit kennt. Streulicht kann an dieser Stelle große Fehler verursachen.)

In der Nähe einer Absorptionslinie hängen der Extinktionskoeffizient und der dekadische molare Extinktionskoeffizient stark von der Frequenz ab. Die Einzelheiten werden durch die Linienform g(ν) gegeben. Es ist günstig, über die Linie zu integrieren und so zum integralen Extinktions-Koeffizienten[75] zu gelangen:

Glg. 8.9

$$A = \int_{Linie} \varepsilon(\nu)\,\mathrm{d}\nu$$

Man invertiert Glg. 8.9 bisweilen und schreibt

Glg. 8.10

$$\varepsilon(\nu) = A\, g(\nu)$$

$g(\nu)$ beschreibt die Form der Linie (die von vielen Faktoren abhängt und die wir hier nicht besprechen).[76] Der integrale Extinktionskoeffizient *A* ist unabhängig von der Linienform.[77] Für den integralen Extinktionskoeffizienten gilt die Formel

Glg. 8.11

$$A = p_1 g_2 \frac{N_A}{hc\varepsilon_0} \frac{10}{\ln 10} \frac{8\pi^2}{12}\; n\nu_{21} \left|\vec{\mu}_{TDM}\right|^2$$

$p_1$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Molekül im Ausgangszustand befindet, $g_2$ die Anzahl der zugänglichen Orbitale im Zielzustand, *n* ist der Brechungsindex, $\nu_{21}$ ist die Frequenz des Übergangs und $\mu_{TDM}$

---

[75] Die Zusätze „dekadisch" und „molar" lässt man oft der Kürze halber weg.

[76] Man beachte, dass aufgrund der endlichen Linienbreite eine gewisse Absorptions-Wahrscheinlichkeit auch dann vorliegt, wenn die Energie des Photons etwas kleiner ist als die Energie-Differenz zwischen beiden Zuständen (roter Pfeil in Abb. 8.5). Das liegt etwas verkürzt gesagt daran, dass die Lebensdauer des angeregten Zustands endlich ist. Je kürzer die Lebensdauer, desto breiter die Linie und desto wahrscheinlicher eine Absorption auch dann, wenn die Energie eigentlich nicht ganz ausreicht (s. auch Fußnote 46).
Dieser Situation liegt ein allgemeiner Sachverhalt zugrunde. In der QM sind bisweilen manche „Schlingeleien" erlaubt, wenn sie nur schnell genug ablaufen. Dass diese Dinge ablaufen, hat durchaus experimentell beobachtbare Konsequenzen (wie z.B. Absorptions-Ereignisse bei Photonen-Energien, die für die Absorption nicht ganz ausreichen sollten). Eine sorgfältige Analyse solcher Beobachtungen ließ die Gemeinschaft der Physiker vermuten, dass bei Kollisionen von Protonen ein Higgs-Boson erzeugt werden würde, wenn man die Stoß-Energie auf einige Teraelektronenvolt steigern würde. Es gab Anzeichen für ein solches Szenario aus Versuchen mit Stoß-Energien, die für die Erzeugung des Higgs-Bosons *nicht* ausreichten.. Man bat die Steuerzahler um einen Betrag von 1.6 Milliarden Euro (für Bau und Betrieb des LHC in Genf), um das Higgs-Teilchen auch wirklich zu entdecken. Man versprach: „Das klappt" … und im Jahr 2012 klappte es wirklich.

[77] Wir haben als die Integrations-Variable die Frequenz ν statt der Kreisfrequenz ω gewählt. Hätten wir ω gewählt, wären die Werte von *A* um einen Faktor 2π größer. Dieses Konventionsproblem zieht sich durch die ganze Optik.

ist das Übergangs-Dipolmoment. Diese Gleichung vernachlässigt die Möglichkeit der stimulierten Emission. Weiterhin geht diese Formel über Effekte des lokalen Feldes[78] hinweg.

Auf einer eher qualitativen Ebene kommen verschiedene Effekte zusammen:

– Die Stärke einer Linie (das Integral über der Linie) ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangs-Dipolmoments. Eine detaillierte Rechnung zeigt, dass das Übergangs-Dipolmoment für den linearen starren Rotator ist gegeben als $(J+1)/(2J+1)\mu_v$ mit $\mu_v$ dem Übergangs-Dipolmoment der Schwingung.[79] Es gibt also eine kleine $J$-Abhängigkeit (die man oft vernachlässigt).

– Die Stärke einer Linie ist proportional zur Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustands. Diese ist gemäß Boltzmann-Verteilung proportional zu $(2J + 1)\exp(-hcBJ(J + 1)/(k_BT))$. Der Vorfaktor $(2J+1)$ ist der Entartungsgrad; der Exponentialterm ist der Boltzmann-Faktor.

– Die Stärke einer Linie hängt davon ab, ob eine stimulierte Emission die Absorption partiell kompensiert. Man könnte die Aussage im letzten Spiegelstrich präzisieren: Die Absorptionswahrscheinlichkeit hängt ab von der *Differenz* der Besetzungszahlen im Ausgangs- und im Zielzustand. Die Besetzungszahlen im Zielzustand sind aber für Rotations-Schwingungs-Spektren stets klein. Der Quotient der Besetzungszahlen ist im thermischen Gleichgewicht gegeben als $\exp(-\Delta\varepsilon/(k_BT) = \exp(-hc\tilde{\nu}/(k_BT))$ mit $\tilde{\nu}$ der Wellenzahl. Die Wellenzahl ist für HCl nahe bei 2900 $cm^{-1}$. Die Kombination von Parameter $k_BT/(hc)$ ist für Raumtemperatur 207 $cm^{-1}$. (Das letztere sollte man sich merken.) Nachdem der Exponent im Boltzmann-Faktor für die Schwingungsanregung wesentlich größer ist als 1, ist die Besetzungszahl des Ziel-Zustands klein. Der Einfluss der stimulierten Emission auf die Linienstärken in der IR-Spektroskopie ist deshalb vernachlässigbar. (Das ist in der NMR wegen der geringeren Energie-Differenzen anders. Dort beträgt der Unterschied in den Populationen der Zustände einige 10 ppm. Dies senkt die Empfindlichkeit erheblich.)

– Die Linienstärke ist proportional zur Anzahl der zugänglichen *Ziel*-Niveaus. Diese ist aber nicht gleich dem Entartungsgrad des Ziel-Niveaus, weil es eine weitere Auswahlregel bezüglich der z-Komponente des Drehimpulses gibt. Es gilt $\Delta J_z = 0$ oder $\pm 1$ („$\Delta J_z = 0,\pm 1$“).

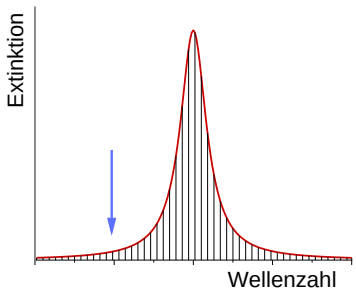



**Abb. 8.5**
In der Nähe einer Absorptionslinie hängt der Extinktions-Koeffizient stark von der Frequenz ab. Man interessiert sich oft für das Integral über die Linie und lässt die Linienform $g(\nu)$ außen vor.
Zu dem roten Pfeil siehe Fußnote 76.

Wenn man die Argumente aus dem zweiten und dem vierten Spiegelstrich zusammenführt, ergibt sich eine Proportionalität der Linienstärke zu $(J'+J''+1)\exp(-hcBJ(J+1)/(k_BT))$. $J''$ und $J'$ sind dabei die Rotationsquantenzahlen des tiefer-liegenden und des höherliegenden Niveaus. Frage: Warum ist das Rotations-Schwingungs-Spektrum in Abb. 8.3 leicht asymmetrisch?

[78] Das lokale elektromagnetische Wechselfeld ist in kondensierter Materie wegen der von den Nachbarmolekülen gestreuten Strahlung verschieden vom externen Lichtfeld. Das Stichwort ist hier die Lorentz-Lorenz-Gleichung, die aber – man kann es nicht oft genug sagen – eine Approximation mit beschränktem Geltungsbereich ist.

[79] Kapitel 4.2.3 in Demtröder, W., *Molekülphysik*. Oldenbourg: 2003.

Für Moleküle, die nur wenig größer sind als HCl, sind die Rotations-Spektren und die Rotations-Schwingungs-Spektren oft ganz erfrischend kompliziert. Man werfe einen Blick auf die Spektren von $CF_3$ und $H_2O$ in Quelle [80]. Komplikationen sind u.a. die Tensor-Natur des Trägheitsmoments, Elektronen-Spins und Kern-Spins, die Ober- und Kombinationstöne und allgemeiner Konsequenzen der Nichtlinearität. (Abschnitt 8.3). Große Moleküle haben viele Rotationslinien, weil das Trägheitsmoment groß und der Abstand zwischen den Linien damit klein wird. (Die Rotationskonstante ist invers proportional zum Trägheitsmoment.) Weiterhin gibt es bei Molekülen, welche nicht linear aufgebaut sind, eine dritte Rotationsquantenzahl (meist *K* genannt). Diese steigert die Anzahl den Linien und die Komplexität der Spektren weiter. Ammoniak mit der „pyramidalen Inversion" ist ein Spezialfall. Die Inversion des Ammoniaks ist gut sichtbar – aber in ihrer Auswirkung auf die IR-Spektren nicht in einem Satz erklärt. Wir lassen Einzelheiten außen vor.

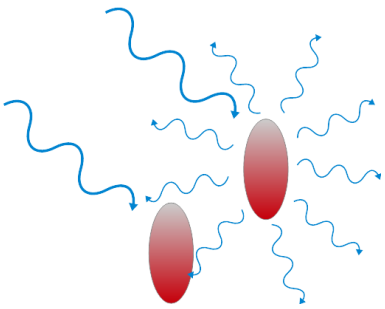


**Abb. 8.6**
In der Nähe einer Das lokale optische Feld am Ort eines Moleküls hat einen Beitrag von den Sekundärwellen, welche von den Nachbar-Molekülen emittiert werden. Es nicht gleich dem externen optischen Feld.

Merke

- Das Rotations-Schwingungs-Spektrum von HCl ist besonders einfach.
- Rotation wird häufig simultan mit der Schwingung angeregt.
- Falls die Rotations-Achse senkrecht auf der Schwingungs-Richtung steht, ist die Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$. Es gibt einen P-Zweig und einen R-Zweig aus äquidistanten Linien.
- Der Abstand der Linien ist $2B$ mit $B$ der Rotationskonstanten. Aus $B$ errechnet man das Trägheitsmoment und den interatomaren Abstand.
- Einflussfaktoren für die Linienstärken sind die $J$-Abhängigkeit des Übergangs-Dipolmoments (schwach), die stimulierte Emission aus dem oberen Zustand (schwach), die Besetzungszahl des Ausgangzustands, gegeben durch die Boltzmann-Verteilung und den Entartungsfaktor (stark), und die Anzahl der Ziel-Zustände (stark).
- Die detaillierte Bestimmung der Wellenzahlen lässt eine verfeinerte Auswertung zu. Sie führt unter anderem zur Anharmonizitäts-Parameter und zur Zentrifugal-Dehnung.

### *8.3 Konsequenzen der Anharmonizität*

In Abschnitt 7.2 haben wir im Detail den idealen (harmonischen) Oszillator behandelt. Für diesen ist die Rückstellkraft proportional zur Auslenkung; das Potential ist eine Parabel. Reale Oszillatoren (auch klassische Oszillatoren) sind nie ideal. Auch für die Pendel-Uhr ist die Rückstellkraft nicht strikt proportional zum Auslenkungswinkel. Sie ist proportional zum Sinus dieses Winkels. Gute Pendeluhren haben deshalb lange Pendel und arbeiten bei kleiner Auslenkung. Dort gilt $\sin\theta \approx \theta$ und man kann das Pendel als harmonisch approximieren.

Die Unterschied zwischen dem Parabel-Potential und dem anharmonischen Potential hat eine Reihe von Konsequenzen:

[80] en.wikipedia.org/wiki/Rotational_spectroscopy

– Die Anharmonizität senkt bei den hohen Vibrations-Quantenzahlen die Abstände zwischen den Energieniveaus. Die Übergänge 1 ← 0, 2 ← 1 und 3 ← 2 haben alle leicht verschiedene Frequenzen.[81] Dieser Effekt wird gerne durch den „Anharmonizitäts-Parameter“ $x_e$ quantifiziert. Man schreibt für die Energie-Niveaus

Glg. 8.12

$$E_{\mathrm{v}} = \hbar\omega\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right) - x_e\hbar\omega\left(\mathrm{v}+\frac{1}{2}\right)^2$$

Der Anharmonizitäts-Parameter ist spektroskopisch bestimmbar und bildet damit einen experimentellen Zugang zur Form der Potentialkurve. Für das Morse-Potential gilt die Relation $x_e = \tilde{\nu}_0/4D_e$.

– Für den anharmonischen Oszillator steigt der Erwartungswert des Atomabstands mit steigender Vibrations-Quantenzahl. Die hoch-angeregten Moleküle halten sich relativ lange in dem außenliegenden, flach ansteigenden Bereich des Potentials kurz vor der Dissoziation auf. Dieser Effekt führt zur *Wärme-Ausdehnung*.

– Die Anharmonizität weicht die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ leicht auf. Übergänge zu $|\Delta v| = 2$ und größer sind „schwach erlaubt“. Diese Übergänge heißen *Obertöne*. Zusätzlich zu den Obertönen gibt es in Molekülen mit mehr als einer Schwingungsmode die *Kombinationstöne*. Deren Frequenzen sind die Summen oder Differenzen von Vielfachen der zugehörigen Grundtöne (z.B. $\omega_{2A-3B} = 2\omega_A - 3\omega_B$). Es gibt viel mehr Kombinationstöne als Obertöne, weil es viele Möglichkeiten gibt, verschiedene Frequenzen zu kombinieren. Dieser letzte Sachverhalt führt auch den Namen „kombinatorische Explosion“.

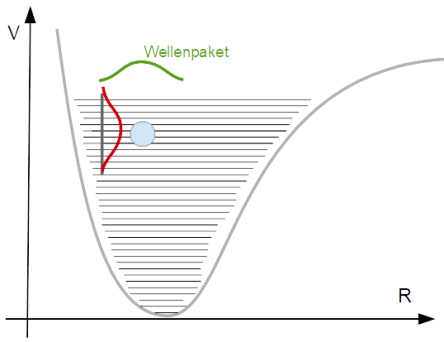



**Abb. 8.7**
Für große Moleküle können Schwingungen auch quasi-klassisch erfolgen.

Das Absorptionsspektrum im nahen Infraroten (NIR) ist von Obertönen und Kombinationstönen bestimmt. Der NIR-Bereich ist messtechnisch dankbar, weil es für diese Wellenlängen preiswerte Leuchtdioden und Photodioden-Arrays gibt. Auch auf eine Kühlung der Detektoren mit flüssigem Stickstoff kann verzichtet werden. Falls gewünscht, kann das Licht in Glasfasern geführt werden. Diese Vorteile werden damit bezahlt, dass die Interpretation oft auf empirischer Basis erfolgen muss. Die Verhältnisse sind unübersichtlich.

– Wenn die Frequenzen von Obertönen oder Kombinationstönen nahe bei der Frequenzen von anderen Moden liegen, kommt es zu einer Kopplung, welche diese anderen Resonanz-Frequenzen verschiebt. Es kann auch zu einer Aufspaltung kommen. Das Phänomen führt den Namen Fermi-Resonanz und ist ganz außerordentlich kompliziert.

– Das Potential in der Umgebung eines Minimums der Potential-Landschaft ist nur noch Näherungsweise eine Parabel. Die Hess-Matrix (Glg. 7.10) ist nicht strikt korrekt; die Bewegung erfolgt nicht mehr ausschließlich entlang der Normalkoordinaten. Insbesondere koppeln die Nichtlinearitäten verschiedene Moden aneinander.

[81] Man beachte die Schreibweise für Übergänge. Die Quantenzahl des höheren Niveaus wird zuerst notiert. Der Pfeil bezeichnet die Richtung des Übergangs.

– Die Kopplung zwischen verschiedenen Moden führt zusammen mit den Nichtlinearitäten zu *chaotischem Verhalten*. Ein solches chaotisches Verhalten kann man auch klassisch verstehen. Chaos hat in der QM nicht strikt die gleiche Bedeutung wie in der klassischen Mechanik. Die Bewegungsgleichung des klassischen Pendels ist nichtlinear, weil der Sinus des Winkels θ nur in etwa gleich dem Winkel selber ist ($\sin\theta \approx \theta$). Die Schrödinger-Gleichung ist aber strikt linear. Man muss einen Umweg gehen, um die Rolle der Nichtlinearitäten auf der Ebene der QM zu beschreiben. Wir deuten an, wo die Beschreibung des „Quantenchaos" ansetzt. Gleichförmig bewegte Partikel bestehen in der QM aus einer Superposition von vielen Energie-Eigenzuständen. Wie – im Einzelnen – sich die Wellenpakete entwickeln, hängt von den Werten der Frequenzen der betreffenden Eigenzustände ab. Das Spektrum der Energie-Eigenwerte kann so sein, dass sich aus der Überlagerung der Energie-Eigenzustände chaotisches Verhalten ergibt. Das ist dann der Fall, wenn das Potential geeignete Nichtlinearitäten enthält (z.B. nicht parabolisch ist).
  Achtung: Für große Moleküle mag die Schwingung quasi-klassisch erfolgen (Abb. 8.7).

  Wenn ein Molekül eine Anregung erfährt, wird die betreffende Schwingungsenergie bald thermalisiert. Im Zusammenhang mit der Laserchemie ist dies eine eher schlechte Nachricht. Grundsätzlich kann man versuchen, mit Infrarot-Lasern bestimmte Reaktionen gezielt auszulösen, in dem man ganz bestimmte Schwingungen soweit anregt, so dass genau diese eine Bindung bricht. Dies ist aber aufgrund der Thermalisierung der Schwingungsenergie schwierig.[82]

  Es sei kurz an eine Komplikation im Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus erinnert, die mit der Zeitskala für diese Thermalisierung zusammen hängt.[83]

  Man darf sich an dieser Stelle nicht zu sehr von Termschemata mit diskreten Eigenzuständen leiten lassen. Zum Chaos kommen in Flüssigkeiten noch die Stöße mit den Nachbar-Molekülen hinzu.

Die Nichtlinearitäten greifen auch in das Rotations-Schwingungs-Spektrum ein. Wir besprechend kleine Abweichungen der gemessen Wellenzahlen von Glg. 8.3. Diese haben ihre Ursache in der Anharmonizität, der Zentrifugal-Dehnung und in der Kopplung zwischen Rotation und Schwingung. Man entwickelt die betreffenden Effekte alle bis zur zweiten Ordnung in den Rotations- und Schwingungs-Energien. Die entsprechend erweiterte Formel zur Berechnung des Termschemas enthält Beiträge, welche proportional zu $(v+1/2)^2$, zu $(J(J+1))^2$ und zu $(v+1/2)J(J+1)$ sind. Man schreibt für die Wellenzahlen der Terme

Glg. 8.13

$$\begin{aligned} F(v,J) = {} & \tilde{\nu}_0 (v+1/2) - \tilde{\nu}_0 x_e (v+1/2)^2 \\ & + BJ(J+1) - D_{ZD} \left( J(J+1) \right)^2 \\ & - \alpha_e (v+1/2) J(J+1) \end{aligned}$$

$x_e$ ist der *Anharmonizitäts-Parameter*. Der Parameter $D_{ZD}$ quantifiziert die Zentrifugal-Dehnung. Bei hohen Drehgeschwindigkeiten rücken die Atome nach außen. Dann steigt das Trägheitsmoment. Nachdem das Trägheitsmoment in Glg. 8.2 im Nenner steht, sinkt die Rotations-Energie. Der Parameter $\alpha_e$ quantifiziert die Kopplung zwischen Rotation und Schwingung. Diese Kopplung tritt in zwei verschiedenen Formen auf. Zum einen verändert die Zentrifugal-Dehnung die Potentialkurve. Zum anderen steigt der Zeit-

[82] Ein weiteres Problem ist, das leistungsstarke abstimmbare Infrarot-Laser nicht in dem wünschenswerten Umfang zur Verfügung stehen.

[83] http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC5/Kap_V/Lindemann-Hinshelwood-Mech.htm

gemittelte interatomare Abstand bei hohen Schwingungs-Amplituden (Stichwort: thermische Ausdehnung), was zu einem Anstieg des Trägheitsmoments und zu einem leichten Absinken der Rotations-Energien führt. Experimentelle Werte für die Paramater $\tilde{\nu}_0$, $B$, $x_e$, $\alpha_e$ und $D_{ZD}$ (dort „$D_e$“) sind in Abb. 8.8 angegeben.

Merke

- Die Anharmonizität lässt die höheren Niveaus zusammenrücken. Sie ist auf diesem Wege spektroskopisch quantifizierbar.
- Die Anharmonizität führt zur *Wärmeausdehnung*.
- Die Anharmonizität führt zu *Obertönen* und *Kombinationstönen*. Im nahen Infraroten (NIR) beobachtet man vor allem Obertöne und Kombinationstöne.
- Die Anharmonizität koppelt verschiedene Moden aneinander und führt zu chaotischem Verhalten. Schwingungsenergie wird auf diesem Weg *thermalisiert*.
- Die Anharmonizität verändert das Rotations-Schwingungs-Spektrum.

| State | $T_e$ | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$ | $B_e$ | $\alpha_e$ | $D_e$ ($10^{-4}$ cm$^{-1}$) | $r_e$ (Å) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^1H^{35}Cl$ (continued) | | | | | | | |
| X $^1\Sigma^+$ | 0 | $2990.946_3^{x}$ | $52.8186^{y}$ | $10.59341_6^{xz}$ | $0.30718_1^{a'}$ | $5.3194^{zb'}$ | $1.27455_2^{c'}$ |

**Abb. 8.8**
Kopie des Eintrags zu $^1H^{35}Cl$ aus dem Kompendium von Huber und Herzberg
Alle Angaben außer dem interatomaren Abstand haben die Einheiten von Wellenzahlen. Alle Parameter beziehen sich auf den elektronischen Grundzustand, $^1\Sigma^+$.
*archive.org/ details/MolecularSpectraAndMolecularStructureIV.ConstantsOfDiatomicMolecules K.P.Huber, G.Herzberg, S.286.*

## 9 Messungen, Erwartungswerte

Die Schrödinger-Gleichung angewandt auf verschiedene Potentiale wird uns noch weiter beschäftigen, aber es wird in der mathematischen Behandlung eine Akzentverschiebung eintreten. Statt des Energie-Eigenwerts wird oft der Energie-*Erwartungswert* ausgewertet. Weiterhin werden Orbitale als gewichtete Summen von bestimmten *Basis-Funktionen* dargestellt werden. Der Erwartungswert ist der Mittelwert, der in vielen Messungen erhalten wird, und wir arbeiten deshalb zunächst den Messprozess auf. Der Messprozess verbindet die Quantenmechanik mit der klassischen Mechanik und ist deshalb von grundlegender Bedeutung.[84] In diesem Kapitel streifen wir die „Verschränkungen" („Entanglements") nur kurz, obwohl sie eine gewisse Rolle spielen. Zu den Verschränkungen und ihrer Rolle im quantenmechanischem Zufall kehren wir in Abschnitt 17.9 zurück.

Um den Messprozess umfassend zu beschreiben und zu begründen, müsste man sich vertieft mit offenen Viel-Teilchen-Systemen befassen. (Moleküle sind weitgehend geschlossene Viel-Teilchen-Systeme.) Weil das hier nicht möglich ist, bleiben im Folgenden einige Aussagen ohne Beweis. Vorbereitend besprechen wir zunächst die inkohärenten Detektoren in der klassischen Physik.

Bei Messungen aller Art kann man häufig nur bestimmte „robuste" Teil-Informationen zuverlässig bestimmen. Andere, weniger robuste Parameter werden dem Vergessen anheim gegeben. Für oszillatorische Phänomene ist das Betragsquadrat der Amplitude in der Regel ein solcher robuster Parameter, die Phase dagegen nicht. Inkohärente Detektoren bestimmen das Betragsquadrat der Amplitude (Abschnitt 9.1). Wer berichten in Abschnitt 9.1, in welchen mathematischen Formalismus diese Überlegungen im Rahmen der QM münden. Auch inkohärente Detektoren können eine Phaseninformation zugänglich machen, aber dies ist dann stets eine relative Phase zwischen zwei Teilwellen. Man spricht von Interferenz. Interferenz verlangt kohärente Teilwellen; die Kohärenz kann verloren gehen (Abschnitt 9.3).

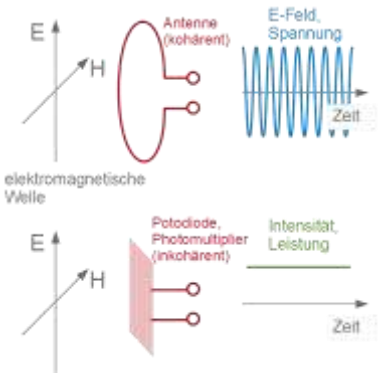



**Abb. 9.1**
Ein kohärenter Detektor verfolgt die Schwingungen einer Welle. Sollte die wird die Spannung sich zu null mitteln. Die Leistung (proportional zur Intensität) der Welle mittelt sich aber nicht zu null. Die Leistung ist insofern ein robusterer Parameter als die Spannung. Übertragen auf das Wellenfeld: Die Intensität ist ein robusterer Parameter als das elektrische Feld. Bei der Messung der Intensität geht allerdings die Phaseninformation verloren.

### *9.1 Inkohärente Detektoren in der klassischen Physik*

Betrachte eine dem quantenmechanischen Messprozess analoge klassische Situation, dargestellt in Abb. 9.1. Sei die Welle eine Radiowelle (mit einer Frequenz < 1 GHz). Radiowellen detektiert man gewöhnlich mit einer Antenne. Die Antenne gibt eine Spannung als Funktion der Zeit aus. Der Experimentator kann schreiben $U(t) = U_0 \cos(\omega t - \varphi)$. Die Antenne misst die Amplitude $U_0$ und die Phase der Welle $\varphi$.[85] Die Antenne ist ein kohärenter Detektor. Für sehr hochfrequente Wellen (z.B. Lichtwellen, Frequenz

[84] Die Unterscheidungen „mikro/makro" und „quanten-/klassisch" sind nicht deckungsgleich. Mikrosysteme können sich klassisch verhalten und es gibt makroskopische Quantensysteme (von gewisser Bedeutung für die Quantencomputer).

[85] Man könnte auch schreiben $U = U_0 \exp(i\omega t)$ mit komplexem $U_0$. Der Detektor gibt dann sowohl den Realteil, als auch den Imaginärteil der Welle aus. Diese sind proportional zum instantanen elektrischen Feld und zum instantanen magnetischen Feld, $E(t)$ und $H(t)$.

$\approx 10^{15}$ Hz) müsste die Elektronik sehr schnell sein. Dann ist die Spannung $U(t)$ eine ungünstige Messgröße, weil die Elektronik zeitlich mittelt und der zeitliche Mittelwert von $U(t)$ gleich Null ist. Auch der Strom (proportional zur Zeitableitung der Spannung) hat dieses Problem. Ein Beobachter, der sich auf diese Daten stützt, würde die Welle völlig übersehen. Günstiger als das Auslesen der Spannung ist an dieser Stelle das Auslesen der elektrischen Leistung. Diese ist proportional zum Quadrat der Spannung und deshalb auch im zeitlichen Mittelwert ungleich Null. Auf die Welle bezogen: Man sollte die Intensität $I$ messen, nicht das elektrische Feld $E$. Die Intensität ist proportional zu $E_0^2$ oder auch – in komplexer Formulierung – proportional zu $E_0^* E_0$ und weiterhin proportional zu $<E^*(t)E(t)>_t$. In der Tat arbeitet man bei hohen Frequenzen (Licht) nicht mit Antennen sondern stattdessen mit Photodioden oder Photomultiplier.[86] Photomultiplier wurden schon im Kontext des Photoeffekts besprochen (Abschnitt 2.3). Photodioden und Photomultiplier sind *inkohärente Detektoren*. Sie messen die Intensität. Das ist gut, denn die Intensität ist ein „robuster Parameter" in dem oben dargestellten Sinn. Gleichzeitig geht die Phaseninformation verloren und das ist oft bedauerlich. (Manche Hörer kennen vielleicht das „Phasenproblem" aus der Röntgenstreuung. Auch dort verliert der Detektor die Phase der gestreuten Welle.)

Eine technische Feinheit: Damit man mit einer Antenne die Phase der Welle bestimmen kann, muss die Welle sehr viele Photonen enthalten. Für Einzelphotonen ist mit einer Antenne die Phase auch dann nicht bestimmbar, wenn die Frequenz im Radiobereich liegt. Weil Elektronenzustände immer höchstens einfach besetzt sind, ist deren Phase nicht bestimmbar – auch nicht mit einer hypothetischen klassischen „Antenne" für Elektronen.

Die Intensität ist nicht einzige robuste Parameter dieser Art. Mit einer optischen Pinzette (optical tweezer, Einzelheiten in Wikipedia) fängt man ein kolloidales Partikel in einem Laserfokus ein. Ein Lichtfeld kann eine Kraft auf eine Kugel ausüben. Diese Zeit-gemittelte Kraft ist proportional zu $\langle E^*(t)\nabla E(t)\rangle_t$. Die Phase nimmt keinen Einfluss auf die Kraft, aber die Kraft hängt nicht von Intensität selbst ab. Dieses Beispiel soll zeigen, dass es auch in der klassischen Welt robuste Größen gibt, bei denen sich zwischen $E^*$ und $E$ ein Operator befindet (so wie in Glg. 9.1).

Merke

- Bei inkohärenter Detektion geht die Phaseninformation verloren. Es wird das Betragsquadrat der Welle oder eine verwandte Funktion (wie z.B. $\langle E^*(t)\nabla E(t)\rangle_t$) bestimmt.

### *9.2 Der quantenmechanische Messprozess, Erwartungswerte*

Die Kraft, welche ein fokussierter Laser auf ein hochbrechendes kolloidales Teilchen ausübt, soll die Formulierung des Erwartungswertes in QM motivieren. Sie motiviert diese Formulierung und macht sie plausibel. Es handelt sich nicht um einen Beweis.

Die Schritte, die hier zum Messwert führten, waren

- Gehe aus von einem komplexen Feld (hier: $E$).
- Wende einen Operator auf dieses Feld an (hier: den Nabla-Operator, $\nabla$).
- Multipliere mit dem konjugiert Komplexen des ursprünglichen Feldes.
- Integriere über das Partikel-Volumen. In anderen Situationen könnte man über das Volumen eines Detektors integrieren oder auch über die Ausdehnung des Wellenpakets bzw. der stehenden Welle.

[86] In der NMR hat man kohärente Detektoren (einer ihrer Vorteile).

Bevor wir auf mathematischer Basis formulieren, in welchem Sinne Messgeräte aus Wellenfunktionen robuste Parameter[87] extrahieren, muss das Messgerät in quantenmechanischer Sprache beschrieben werden. In einem Messprozess stritt ein „System“ in Wechselwirkung mit einem „Apparat“. Sowohl das System als auch der Apparat sind Quantensysteme. Für den gesamten Prozess gilt die Schrödinger-Gleichung. Weil die Schrödinger-Gleichung deterministisch ist, ist – grundsätzlich – auch der Messprozess deterministisch. System und Apparat bilden gemeinsam ein komplexes, offenes Viel-Teilchen-System. Die Komplexität dieses Quantensystems ist aber so enorm, dass man nicht auf eine Beschreibung des Systems in seiner Gesamtheit hoffen darf. Man beschränkt das Interesse auf – erstens – das System vor und nach der Messung und – zweitens – den „Zeiger“ des Messinstruments. In diesem Moment tritt der quantenmechanische Zufall auf die Bühne. Mathematisch wird dies Phänomen in Abschnitt 18.10 behandelt. Hier wird eine Beschreibung in Prosa versucht.

Gliedere den Apparat in den „Zeiger“ und „alle anderen Parameter“ (Abb. 18.4). Die Gesamtheit von System, Zeiger und allen anderen Parametern sind „verschränkt“. Damit ist gemeint, dass sich diese Gesamtheit in einem einzigen wohldefinierten Quantenzustand befindet, welcher sich deterministisch entwickelt, wobei die Einzelzeiten von dem unbekannten Zustand des Apparats vor der Messung abhängen. Es könnte nun das System sich einer kohärenten Superposition von Eigenzuständen zu verschiedenen Messwerten befinden. Dann nehmen der Zeiger und „alle anderen Parameter“ ebenfalls gleichzeitig zwei korrespondierend-verschiedene Wertegruppen an. Die Frage, welche von beiden Situationen denn „real“ sei, ist nicht erlaubt. Wenn jetzt aber „alle anderen Parameter“ aus der Beschreibung des Systems eliminiert werden (siehe die Diskussion im Umfeld von Glg. 18.32), dann wird aus der verbotenen Frage plötzlich eine erlaubte Frage. Natürlich sind die verbotene Frage und die erlaubte Frage zwei verschiedene Fragen. Verboten ist die Frage, ob sich System, Zeiger und alle anderen Parameter in Zustand *a* oder Zustand *b* befinden. Erlaubt ist die Frage, ob sich System und Zeiger in Zustand *a* oder *b* befinden. System und Zeiger alleine unterliegen nun nicht mehr der Schrödinger-Gleichung. Sie entwickeln sich nicht deterministisch. Wenn die Messung vielfach wiederholt wird, treten Szenario *a* und Szenario *b* – bezogen auf lediglich System und Zeiger – beide mit einer gewissen Häufigkeit auf, ohne dass im Einzelfall eine Vorhersage möglich wäre.

Eine „Messung“ ist nicht notwendigerweise ein Prozess, den ein Experimentator vornimmt. Eine Messung ist jeder Prozess, an dessen Ende Verschränkungen mit einer irgendwie gearteten Umgebung nicht weiter von Bedeutung sind, weil die relativen Phasen zwischen dem Partikel und den anderen Teilen des verschränkten Quantenobjekts Zufalls-bestimmt soweit zwischen den verschiedenen Mitgliedern des Ensembles verändert worden sind, dass keine Interferenz mehr möglich ist.

Wenn man ein makroskopisches Objekt untersucht, geht man meist davon aus, dass die Messung das Objekt nicht verändert. Natürlich muss ein Objekt beleuchtet sein, damit man es sehen kann, aber beleuchtet ist es in der Regel ohnehin. Sowohl in der makroskopischen als auch in der mikroskopischen Welt ist ein Messprozesse stets mit einer Wechselwirkung verbunden. In der mikroskopischen Welt stört aber die Wechselwirkung das System spürbar. Dieses Argument per se hat nichts mit der QM zu tun. Diese Störung tritt auch in der klassischen Beschreibung auf. Selbst der Zufall tritt – in dem in Abschnitt 18.1 besprochenen Sinn – auch in der klassischen Mechanik auf. Auch in der klassischen Mechanik sind bisweilen Sachverhalte nicht vorhersehbar, solange man die Anfangsbedingungen nicht mit extrem guter Genauigkeit kennt. Der Zufall in der QM ist insofern besonders, als er nicht nur in mangelnder Messgenauigkeit

[87] Die „robusten Parameter“ werden in QM-Literatur als die möglichen Eigenwerte zu einer „preferred basis“ bezeichnet.

wurzelt, sondern auch in der Vernachlässigung von Verschränkungen (Abschnitt 18.10). Die ansteigende Entropie bei Ignorieren der Verschränkung gibt es in der klassischen Mechanik nicht.

Die weiter oben genannten vier Schritte auf dem Weg zu einem robusten Parameter werden im Folgenden in der Sprache der Quantenmechanik formalisiert. In der Quantenmechanik entspricht jeder Messgröße $A$ ein (linearer, selbstadjungierter[88]) Operator $\hat{A}$. Der Mittelwert aus vielen Messungen (der Erwartungswert) ist

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi \mathrm{d}V = \langle \psi | A | \psi \rangle \qquad \text{Glg. 9.1}$$

Im zweiten Schritt wurde die Bracket-Schreibweise benutzt ($\int \psi^* \hat{A} \psi \mathrm{d}V = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$. Siehe dazu den Text vor Glg. 19.28. $\langle A \rangle$ ist der Mittelwert aus vielen Messungen der betreffenden Größe.[89] $\langle A \rangle$ heißt auch Erwartungswert.[90] Man könnte auch die Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in diesen Formalismus einordnen. Der Operator wäre dann der Einheitsoperator („Lasse die Wellenfunktion unverändert“):

$$\langle W \rangle = \int\limits_{\substack{Detekor- \\ volumen}} \rho(r) \mathrm{d}^3 \mathrm{r} = \int\limits_{\substack{Detekor- \\ volumen}} \int \psi^*(r) \psi(r) \mathrm{d}^3 r \qquad \text{Glg. 9.2}$$

$\rho(\mathbf{r})$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. In Abschnitt 9.1 war zunächst mit der Intensität selbst argumentiert worden ($\langle E^* E \rangle_t$ statt ($\langle E^* \nabla E \rangle$. Das quantenmechanische Analogon zur Intensität ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte.

Glg. 5.1 gilt als eins der Axiome der QM. Die Gleichung lässt sich anhand einer Betrachtung des Mesprozesses plausibel machen, aber diese Betrachtung ist kein Beweis.

Auch die folgenden Aussagen bleiben ohne Beweis:

- Wenn das System vor der Messung in einem Eigenzustand $i$ zu $\hat{A}$ war, ist das Ergebnis der Messung vorhersehbar. Es ist immer der betreffende Eigenwert $a_i$.
- Falls das System vor der Messung *nicht* in einem Eigenzustand zu $\hat{A}$ war, ist das Messergebnis einer der Eigenwerte zu $\hat{A}$. Welcher Eigenwert eingenommen wird, ist nicht vorhersehbar. An dieser Stelle tritt der Zufall auf die Bühne. Warum dieser Zufall nicht im Widerspruch zur deterministischen Schrödinger-Gleichung steht, wird in Abschnitt 17.9 besprochen.
- *Nach* der Messung ist das System in einem Eigenzustand zu $\hat{A}$. Man sagt, das System „kollabiere“ in diesen Eigenzustand. Falls das System nicht schon vorher in diesem Zustand war, *verändert* die Messung das System. So etwas kommt grundsätzlich auch in der klassischen Mechanik vor.
- Bei der Messung von $\langle A \rangle$ geht die Phaseninformation verloren. Das sieht man wie folgt ein. Sei $\psi_2 = \psi_1 \exp(\mathrm{i}\Delta\phi)$. Diese Welle $\psi_2$ liefert denselben Erwartungswert wie $\psi_1$, denn

[88] Mehr zu den Operatoren in der QM in Abschnitt 19.3.

[89] Die gewinkelten Klammern <…> bezeichnen also nicht etwa einen Zeit-Mittelwert.

[90] Die Erwartungswerte sind stets reelle Größen. Es wurde oben gesagt, dass einer Messgröße (einer Observablen) stets ein selbstadjungierter Operator entspreche. Diese Klasse von Operatoren führt zu reellen Erwartungswerten, siehe auch Abschnitt 18.3.

Glg. 9.3

$$\langle A\rangle = \int \psi^* \hat{A}\psi \mathrm{d}V = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int \psi_2^* \hat{A}\psi_2 \mathrm{d}V = \int \psi_1^* e^{-\mathrm{i}\Delta\phi} \hat{A}\psi_1 e^{\mathrm{i}\Delta\phi} \mathrm{d}V$$
$$= e^{-\mathrm{i}\Delta\phi} \hat{A}\psi_1 e^{\mathrm{i}\Delta\phi} \int \psi_1^* \hat{A}\psi_1 \mathrm{d}V = \int \psi_1^* \hat{A}\psi_1 \mathrm{d}V$$

Der Erwartungswert hängt also nicht von der Phase ab.

– Nach der Messung ist die Phase Zufalls-gesteuert verändert.

Warum brauchen wir diese Sachverhalte für die Quantenchemie? Wir haben es in der Quantenchemie oft mit Wellenfunktionen zu tun, welche die Schrödinger-Gleichung nur approximativ lösen. An dieser Stelle zu schreiben $\hat{H}\psi = E\psi$, erzeugt Komplikationen. Der Erwartungswert $\langle E\rangle$ ist für *alle* Funktionen definiert, nicht nur für die Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator:

Glg. 9.4

$$\langle E\rangle = \int \psi^* \hat{H}\psi \mathrm{d}V = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

Wir ersetzen in diesen Rechnungen den Energie-Eigenwert $E$ durch den Energie-Erwartungswert $\langle E\rangle$. Dass das erlaubt ist, ist nicht trivial, aber der Erfolg wird uns recht geben.

Merke

– Jeder Messgröße (jeder Observablen) $A$ entspricht in der Quantenmechanik ein Operator $\hat{A}$.
– Bei der Messung kollabiert das System in einen Eigenzustand von $\hat{A}$.
– Der Erwartungswert zu einer Messgröße ist gegeben als $\langle A\rangle = \int \psi^* \hat{A}\psi \, \mathrm{d}V = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$.
– Bei der Messung geht die Phaseninformation verloren.
– Nach der Messung ist die Phase Zufalls-bestimmt verändert.

## 9.3 *Interferenz*

Bleiben wir noch bei der Schallwelle und inkohärenten Detektoren. In Abb. 9.2 tritt an die Stelle des Mikrophons ein beweglicher inkohärenter Detektor. Dieser wird entlang der vertikalen Achse $z$ verschoben; es wird das Betragsquadrat der lokalen Intensität gegen $z$ aufgetragen. Dieser Auftragung sieht man nicht mehr an, dass das zugrundeliegende Signal eine Welle ist. Es könnte auch eine Partikelströmung sein. Die Wellen-Natur wird aber erneut evident, wenn man den einen Spalt durch zwei Spalte ersetzt (Abb. 9.3). Dann liegt am Ort des Detektors eine *lineare Superposition* zweier Wellen vor, welche zueinander den Phasenunterschied $\Delta\varphi$ haben. $\Delta\varphi$ ist eine Funktion von $z$, für deren Details wir uns hier nicht interessieren. Unabhängig von den Details: Die Information über die Phasen*differenz* geht bei inkohärenter Detektion *nicht* verloren. Es habe die erste Welle die Phase 0 und die zweite Welle die Phase $\Delta\varphi$. Sei $u_0$ ein gemeinsamer Vorfaktor, seien $u_1 = u_0$ und $u_2 = u_0 \exp(\mathrm{i}\Delta\phi)$. Dann gilt:

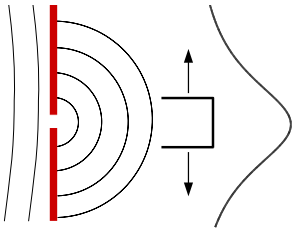


**Abb. 9.2**
Eine Schallwerte tritt durch eine Öffnung hindurch und trifft später auf einen inkohärenten Detektor. Rechts gezeigt ist die *Energie*, welche die Welle in den Detektor einspeist, als Funktion von $z$.

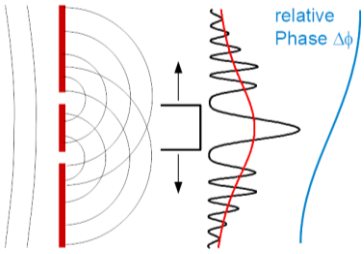



**Abb. 9.3**
Wenn die Wand zwei Löcher hat, entsteht aus der Überlagerung der Teilwellen ein Muster, welches die Wellennatur des Signals evident macht, auch wenn ein inkohärenter Detektor verwendet wird.

Glg. 9.5

$$
\begin{aligned}
|u_{tot}|^2 &= (u_1 + u_2)^* (u_1 + u_2) \\
&= (u_0 * + u_0 * \exp(-i\Delta\phi))(u_0 + u_0 \exp(i\Delta\phi)) \\
&= |u_0|^2 + 2|u_0|^2 \cos(\Delta\phi) + |u_0|^2 = |u_0|^2 (2 + 2\cos(\Delta\phi))
\end{aligned}
$$

Wenn die Phasen*differenz* $\Delta\phi$ vom Ort abhängt (oder langsam von der Zeit abhängt), dann wird die Phasendifferenz auch von inkohärenten Detektoren erfasst, welche im Raum bewegt werden (oder welche die langsame zeitliche Schwebung verfolgen).

Nicht immer, wenn ein Signal aus einer Überlagerung zweier Wellen hervorgeht, sieht man Interferenz. Dafür kann es verschiedene Gründe geben. Zunächst kann die relative Phase der Welle räumlich auf so kleiner Skala variieren, dass der Detektor räumlich mittelt und so die Phaseninformation verliert. Das tritt insbesondere dann ein, wenn die Wellenlänge selbst klein ist, z.B. weil die Welle eine Materiewelle zu einem Objekt mit großer Masse ist. Es gilt dann die DeBroglie-Beziehung $\lambda = h/p$ mit $p = mv$ dem Impuls. Ebenfalls zum Verlust der Interferenz führt die *Dekohärenz*. Wenn es zu einer Wechselwirkung einer Teil-Welle mit externen Feldern oder auch Partikeln kommt, verändert sich oft die Phase der Teil-Welle mit dem Ergebnis, dass sie nach einer Mittelung über viele solche Ereignisse verloren geht.

*In der QM interferieren nicht nur Amplituden von Wellen, sondern auch Amplituden von Prozessen*. Oben propagierte eine Welle (z.B. ein Elektron oder ein Photon) durch zwei Schlitze in einer Wand. Hinter der Wand überlagerten sich die Wellen und man musste die betreffenden Amplituden phasenrichtig aufaddieren. Ein quantenmechanisches Objekt kann nicht nur zwei verschieden Wege im Raum nehmen, es kann auch simultan zwei verschieden Zustandspfade durchlaufen (Schicksale erleiden). Die beiden Zustände können ihre relative Phasenbeziehung behalten. Man kann die relative Phase bestimmen, wenn man die Zustandsänderungen rückgängig gemacht. Klassische Beispiele sind die beiden verschieden Polarisations-Zustände von Licht und das reversible Umklappen eines Spins unter Erhalt der Phase.[91]

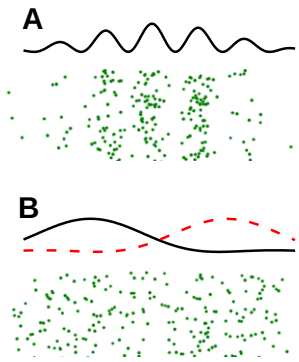



**Abb. 9.4**
Das Doppelspalt-Experiment ohne Nachsehen erzeugt auf dem Schirm das bekannte Interferenzmuster (A). Wenn man vermittels einer Messung feststellt, ob die betreffenden Partikel den rechten oder den linken Spalt passiert haben, verändert man gleichzeitig die Phase dieser Teilwelle, so dass das Interferenzmuster verloren geht (B).

Zum Beispiel der Polarisation: Betrachte einen linear-polarisierten Strahl, der auf einen schräg gestellten (45°) Polarisator trifft. Der Polarisator schluckt zunächst die Hälfte der Photonen. Weiterhin ist der Rest der Photon nach dem Polarisator unter 45° polarisiert. Genauso könnte man sagen, dass je die Hälfte der überlebenden Photonen unter 0° und 90° polarisiert sind. Der Strahl ist eine kohärente Überlagerung dieser zwei Zustände. Die Polarisation (0° oder 90°) tritt hier an die Stelle des Weges (rechter Spalt oder linker Spalt). Beide Teil-Strahlen propagieren, es bleibt bei der kohärenten Überlagerung. Wenn aber die Brechungsindices für die beiden Polarisationen nicht gleich sind, wird aus der linearen Polarisation zunächst ein elliptische Polarisation, dann eine zirkulare Polarisation, dann wieder eine elliptische Polarisation, dann eine lineare Polarisation unter –45°, usw. Wenn man an der Stelle, an der Strahl linear unter –45° polarisiert ist, einen

[91] Weil die magnetischen Wechselwirkungen, die der NMR zugrunde liegen, schwach sind, kommt es in der NMR vergleichsweise selten zu Messungen mit Dekohärenz. Die Spins (auch mehrere Spins) können in vielerlei Weise kohärent manipuliert werden und auch die Detektoren sind kohärent. Dies ist eine Besonderheit der NMR.

weiteren 45°-Polarisator stellt, löscht dieser das Licht aus. Dies entspricht einer destruktive Interferenz.

Zum Beispiel des Spins: Man kann einen Radio-Puls anlegen, welcher bewirkt, dass jeder einzelne Spin nach dem betreffenden Puls eine kohärente Überlagerung von |↑> und |↓> darstellt. Dieser Prozess lässt sich invertieren; der umgeklappte Teilzustand kann durch einen zweiten Puls „zurückgeklappt" werden. Das Ergebnis der resultierenden Interferenz hängt von der relativen Phase beider Zustände ab (Abschnitt 12). Wenn die relative Phase 0 ist, tritt der Original-Zustand wieder ein. (Was passiert, wenn die relative Phase ungleich null ist, wird in Abschnitt 12 besprochen).

Schrödingers Katze ist ebenfalls eine kohärente Überlagerung zweier Zustände. Will sagen: Wenn sie es wirklich ist, findet Schrödingers Argument Anwendung. Wenn sie es ist, dann gibt es auch einen Mechanismus, die Partial-Amplituden der toten und der lebenden Katze so zu manipulieren, dass die Katze als Ganze wieder lebt (oder auch tot ist). Bei komplexen Objekten gibt es aber sehr viele Teil-Amplituden (nicht nur von „tot" und von „lebend"). Es ist schwer, alle diese Teil-Amplituden zu kontrollieren und phasenrichtig so zu überlagern, so dass der Original-Zustand wieder eintritt. Etwas verkürzt ausgedrückt, ist der Kontrollverlust über die relativen Phasen die „Dekohärenz". Für Katzen in einem Kasten (in einer Umgebung) tritt die Dekohärenz enorm schnell ein.[92] Der Nobelpreis des Jahres 2012 wurde u.a. für Schrödinger'sche Katzen vergeben, die immerhin schon aus ganzen Ionen bestanden (statt Photonen oder Elektronen).[93]

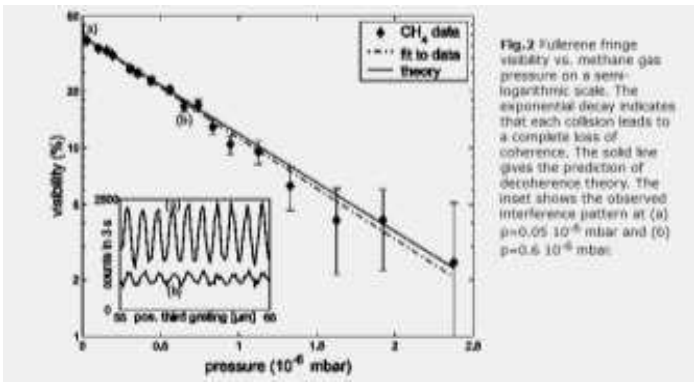



**Abb. 9.5**
In diesem Experiment wurden $C_{60}$-Atome zur Interferenz gebracht. Wenn der Behälter eine wenig Methan enthielt, brachten die Stöße mit dem Restgas (die „Messungen") die Interferenz zum Verschwinden.
*K. Hornberger, et al. Phys. Rev. Lett.* ***90****, 160401 (2003)*

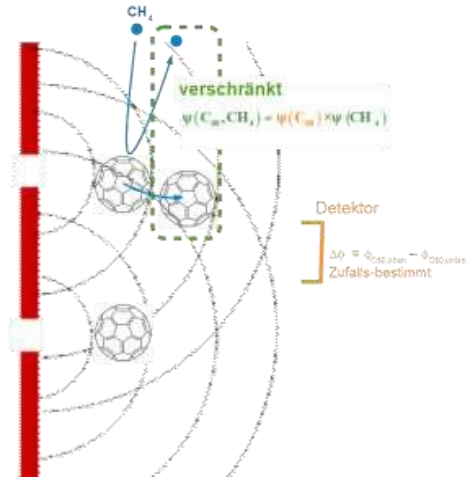



**Abb. 9.6**
Eine Verschränkung tritt auf, wenn in dem Doppelspalt-Experiment mit $C_{60}$ (Abb. 9.5) ein $C_{60}$-Molekül mit einem Methan-Molekül stößt. Wenn wenig später dieses $C_{60}$-Molekül (nur dieses, nicht das verschränkte System) am Detektor nach seiner Phase gefragt wird, ist die Antwort Zufalls-bestimmt.

Ein berühmtes Beispiel für Dekohärenz ist das Doppelspalt-Experiment an einem Materie-Strahl mit und ohne „Nachsehen".[94] Ohne Nachsehen entsteht auf dem Schirm ein Interferenzmuster (Abb. 9.4A).

---

[92] Typische Dekohärenz-Zeiten für eine freies Elektron, ein Staubkorn und eine Bowling-Kugel sind in de.wikipedia.org/wiki/Dekohärenz angegeben.

[93] https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/wineland-lecture.pdf

[94] Diese Überlagerungen gibt es auch für Licht, aber für Photonen läuft eine Messung des Orts meist auf eine Absorption hinaus, was für dieses Beispiel ungünstig ist.

Nun stellen wir ein Messgerät hinter die Spalte, welches das Hindurchtreten eines Partikels anzeigt. Man könnte für geladene Partikel hinter die Spalte kleine Spulen stellen. Das hindurchtretende Teilchen induziert dann in der Spule eine Spannung. Die Spule ihrerseits nimmt aber einen (i.w. unkontrollierbaren[95]) Einfluss auf die Phase des Partikels. Wenn ein solches Messgerät nicht installiert ist, ist die Frage „Welcher Spalt?“ nicht erlaubt. Jedes einzelne Partikel passiert beide Spalte. Wenn das Messgerät installiert ist und die Frage „Welcher Spalt?“ so beantwortet wurde, verändert diese Messung die Phase aller Partikel zufallsbestimmt. Dann geht das Interferenzmuster verloren (Abb. 9.4B).

Dazu gibt es eindrückliches Experiment (Abb. 9.5). Man verdampfte $C_{60}$-Atome, schickte den betreffenden Strahl durch einen Doppelspalt, und beobachtete Interferenz. Dann ließ man kleine Mengen von Gas in den Reaktionsraum einströmen, mit der Konsequenz, dass die Interferenz graduell verloren ging. Die Stöße der $C_{60}$-Atome mit den Atomen des Restgases kommen einer Messung gleich.

Im Folgenden soll eine vereinfachte Erklärung der Rolle von Verschränkungen im Messprozess versucht werden. Eine Verschränkung zwischen $C_{60}$ und $CH_4$ ist in Abb. 9.6 in grün angedeutet. Beide Teilchen gemeinsam sind in einem wohl-definierten (auch „reinem“) Zustand. Jedes Teilchen einzeln ist dies nicht. Im engeren Sinn verstehen kann man das nur unter Zuhilfenahme des Dichtematrix-Formalismus (Abschnitt 18.8). Man könnte nun sagen, die Frage nach der Phase der oberen $C_{60}$-Teilwelle an der Position des Detektors sei „nicht erlaubt“. Nun *wird* sie aber vom Experimentator gesellt. Der Vorgang wird besser beschrieben durch die Aussage, diese Frage werde in einer Sprache gestellt, die der quantenmechanischen Realität nicht angemessen ist. Die Antwort des Systems ist deshalb ebenfalls der Quantenmechanik nicht angemessen. Die Antwort suggeriert, dass es in der Quantenmechanik einen Zufall gäbe, aber dieses Missverständnis ist eine Konsequenz der gewählten Sprache. Eine solche Antwort erhält man, wenn man die relative Phase beider $C_{60}$-Teilstrahlen erfragt, ohne das $CH_4$-Molekül in die Frage einzubeziehen. Das bemerkenswerte an dieser Situation ist nun, dass diese andere Sprache nicht etwa ein heilloses Durcheinander erzeugt. Diese Sprache führt zur klassischen Physik.

Merke

- Auch mit inkohärenten Detektoren wird die Wellennatur eines Signals evident, wenn es sich bei dem Signal um eine Überlagerung zweier Wellen mit räumlich variabler (oder zeitlich langsam variabler) Phasendifferenz handelt. Diesen Vorgang nennt man Interferenz.
- Eine Interferenz kann verloren gehen, wenn die Phasendifferenz so kleinräumig variiert, dass der Detektor auch über die Phasendifferenz mittelt. Dies tritt insbesondere bei kleinen Wellenlängen auf.
- Eine Interferenz geht auch verloren, wenn die feste (will sagen: für die verschiedenen Mitglieder des Ensembles stets gleiche) Phasenbeziehung zwischen beiden Wellen in irgendeiner Weise verloren geht. Dies tritt bei Wechselwirkungen auf. Der Vorgang führt den Namen Dekohärenz.

## *9.4 Zur Emergenz am Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik*

### 9.4.1 Allgemeines

Zunächst zu den Termini:

- „Emergenz“ meint, dass Phänomene auf einer „höheren“ Ebene, welche aus Gesetzen auf einer tieferen Ebene basieren, sinnvollerweise mit Begriffen beschrieben werden, welche nur auf der höheren Ebene

[95] Wenn man die Phasenänderung, welche das Partikel durch die Spule erfährt, kontrollieren will, muss man die Spule ihrerseits von der Umgebung isolieren und sie als Quantenobjekt behandeln. Das kann man tun. Das verschiebt das Problem der Dekohärenz auf die Wechselwirkung zwischen Spule und Umgebung. Man kann dann den Strom in der Spule nicht makroskopisch auslesen.

eine Bedeutung haben. Beispiele sind die Evolution in der Biologie oder das thermodynamische Gleichgewicht. Mit den Begriffen sind oft Gesetze verbunden, welche sich aus einer Kenntnis der Sachverhalte auf der tieferen Ebene nicht aufgedrängt hätten. Ein Beispiel ist der zweite Hauptsatz der Thermodynamik.

- Mit „Quantenmechanik“ ist gemeint, dass Zustände durch Wellenfunktionen beschrieben werden, welche sich gemäß der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung entwickeln.
- Mit „klassischer Mechanik“ ist gemeint, dass Zustände durch die Ort und Geschwindigkeiten von Partikeln beschrieben werden und dass die Partikel sich gemäß der Newton’schen Gesetze bewegen (Kraft = Masse × Beschleunigung). Den Elektromagnetismus lassen wir für diese Betrachtungen außen vor.

Emergenz tritt oft in sogenannten „komplexen“ Systemen auf. Die Komplexizitäts-Theorie nennt Bedingungen, die Emergenz begünstigen. Es seien drei Bedingungen (aus einer Liste von noch weiteren Bedingungen) genannt:

- Komplexität setzt offene „Systeme“ voraus, deren Inneres für das Verständnis der Wechselwirkung zwischen den System nicht unbedingt bekannt sein muss (nicht unbedingt relevant ist).
- Komplexität verlangt Zufalls-bestimmte Ereignisse, damit das System einen Ereignisraum erforschen kann, der nicht vorprogrammiert sein muss.
- Komplexität verlangt ein Erinnerungsvermögen.

### 9.4.2 Emergenz am Mikro/Makro-Übergang in der statistischen Mechanik

Vorbereitend erinnern wir an den Mikro/Makro-Übergang im Kontext der Thermodynamik. Ein Mikrozustand ist ein Satz von Parametern, der alles über ein System aussagt was es zu sagen gibt. Oft sind diese Parameter die Orte und Geschwindigkeiten aller Partikel. Ein Makrozustand ist ein viel kleinerer Satz von Parametern, der dem Experimentator gut zugänglich ist. Ein Beispiel ist der Druck eines Gases auf eine Wand. Makroparameter sind oft Mittelwerte, welche sich aus den Mikro-Parametern ergeben. Z.B. ist der Druck auf die Wand proportional zur Summe aller Kräfte, welche die Teilchen beim Stoß mit der Wand ausüben. Es wird über die Zeit und die Fläche gemittelt. Die zeitliche Entwicklung der Makroparameter folgt *ganz* anderen Gesetze als die zeitliche Entwicklung der Mikroparameter. Insbesondere streben die Makroparameter zu einem thermodynamischen Gleichgewicht. Die betreffenden Gesetze sind nicht Zeit-Umkehr-invariant. Man spricht auch von einem „Zeitpfeil“. Die mikroskopischen Gesetze sind aber Zeit-Umkehr-invariant.[96] Weiterhin gibt es auf Makroebene kleine, Zufalls-gesteuerte Fluktuationen. Die mikroskopischen Gesetze sind aber deterministisch.

Dieser Unterschied ergibt sich, weil der Experimentator oder die Experimentatorin sich nur für einen Teil der Wirklichkeit interessiert. Er oder sie bringt ein „Relevanzkonzept“ zur Anwendung. „Relevant“ sollen nur die Makroparameter sein. Auch wenn man Unterschiede zwischen den verschiedenen Mikrozuständen ignoriert, ist deren Anzahl von Bedeutung, denn die Anzahl der Mikrozustände, welchem einem Makroparameter zugeordnet sind, legen dessen Wahrscheinlichkeit fest. Die Makroparameter entwickeln sich hin zu den Werten, denen die meisten Mikrozustände zugeordnet sind. Die Werte der Makroparameter zu der maximalen Anzahl der Mikrozustände heißen „thermodynamisches Gleichgewicht“. Weiterhin: Diese Werte sind nicht unendlich scharf. Sie fluktuieren leicht und auch diese Fluktuationen haben ihren Ursachen in den Mikrozuständen.

---

[96] Es gibt eine kleine Verletzung der Zeit-Umkehr-Invarianz in der Elementarteilchen-Physik, die nichts mit der Entropiezunahme zu tun hat.

Merke

- Die zeitliche Entwicklung von Makroparametern folgt anderen Gesetzen als die zeitliche Entwicklung von Mikroparametern.
- Makroparameter entwickeln sich in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts (ein Zeitpfeil).
- Makroparameter unterliegen Zufalls-gesteuerten Fluktuationen.

### 9.4.3 Der quantenmechanischen Messprozess ermöglicht Emergenz

Der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik im Rahmen des Messprozesses enthält Analogien zum Mikro/Makro-Übergang. Auch hier kommt ein Relevanzkonzept zur Anwendung. Es folgen Analogien und Unterschiede als Spiegelstriche:

- Man betrachtet nicht ein Ensemble von vielen Partikeln sondern einen einzelnen Quantenzustand.
- Es werden nicht die Eigenschaften von Einzelpartikeln ignoriert, sondern die „Verschränkungen", die dem Quantenzustand inhärent sind. Verschränkungen sind in Abb. 18.3 beschrieben. Warum der Messprozess einem Ignorieren der Verschränkungen gleichkommt, ist in Abb. 18.4 skizziert.
- An die Stelle der Makroparameter tritt das Ergebnis eines Messprozesses.
- Orte und Geschwindigkeiten aller Einzelpartikel werden ersetzt durch die Dichtematrix des Quantensystems. Die Dichtematrix wird in Abschnitt 18.8 erklärt.
- In der klassischen Mechanik sind Makroparameter oft Mittelwerte von Mikroparametern oder sind zumindest mit solchen Mittelwerten verknüpft. Beim quantenmechanischen Messprozess werden Teilmatrizen durch die Spur der betreffenden Teilmatrix ersetzt (Abschnitt 18.10). In beiden Fällen verzichtet man auf Informationen, die grundsätzlich vorhanden wären.

In beiden Fällen gibt es zielführende und weniger zielführende Relevanzkonzepte. Manche denkbaren Makroparameter sind schwer zu messen und wenig bedeutsam für die langfristige Entwicklung des Systems. Z.B. kann man sich für thermisch induzierte Schallwellen interessieren (also für korrelierte Fluktuationen des Drucks), aber man muss es nicht. Welche Parameter robust und für die weitere Entwicklung des Makrosystems bedeutsam sind, ist nicht immer offensichtlich. Andererseits ist die Wahl der Makroparameter auch nicht willkürlich.

Auch bei der Auswahl des quantenmechanischen Messprozesses (dessen Ergebnis „relevant" sein soll) gibt es Freiheiten, denn es gibt ja viele denkbare Observablen. An dieser Stelle tritt eine Besonderheit der Quantenmechanik ein insofern, als eine Messprozess mitnichten mit einem Experiment im engeren Sinne verbunden sein muss. Jeder Vorgang, bei dem die Fähigkeit zur Interferenz verloren geht, zählt in diesem Zusammenhang als eine „Messung". Es tritt hier eine leichte Begriffsverschiebung ein. In Abb. 9.6 geschieht die Messung am Detektor. Weil der Detektor nur für das $C_{60}$-Molekül empfindlich ist, ignoriert er die Verschränkung mit dem Methan. Man kann auch der Meinung sein, dass schon der Streu-Prozess selbst eine Messung sei, weil nach dem Streu-Prozess kein Detektor dieser Welt in der Lage sein wird, den verschränkten Zustand als solchen zu vermessen. Wir machen einen Vorgriff auf die Behandlung im Rahmen der Dichtematrix in Abschnitt 18.10. Der „reine Zustand" (ohne Vernachlässigung der Verschränkung) ist durch eine bekannte relative Phase zwischen Methan und $C_{60}$ beschrieben.[97] Solange man diese Phase unter Kontrolle hat, könnte man grundsätzlich Methan und $C_{60}$ erneut zur Interferenz bringen, z.B. mit dem Ergebnis, dass der $C_{60}$-Teilstrahl aus der oberen Öffnung wieder mit dem $C_{60}$-Teilstrahl aus der

[97] Wenn die relative Phase zufällig verteilt ist, mitteln sich die Nebendiagonal-Elemente in der Dichtematrix zu Null. Siehe dazu Glg. 18.31 und Glg. 18.32.

unteren Öffnung interferiert. Wenn eine solche Interferenz unwahrscheinlich wird, ist „Dekohärenz“ eingetreten. Auch beim Messprozess wird eine Zeit-Umkehr-Invarianz verletzt. Die Fähigkeit zur Interferenz geht verloren.

Die Betrachtung aus dem letzten Absatz zeigt, dass Messprozesse oft *lokal* erfolgen. Quanten-Nichtlokalität wird dann ignoriert. Man ist grundsätzlich frei in der Wahl des Messprozesses, aber die lokalen Messprozesse sind bei weitem die häufigsten. Ohne in die Einzelheiten zu gehen sei berichtet, dass bei solchen Messungen oft Wellenpakete, die sich im Prozess eines Zerfließens befanden, zurückgesetzt werden und nach dem Messprozess eine Breite haben, die der Genauigkeit des Messprozess entspricht. Man spricht von „Lokalisation“. Dabei gibt es dann eine ganz kleine Zufälligkeit in der genauen Position des Maximums dieses so zurückgesetzten Wellenpaketes. Die Position dieses Maximums zittert ein wenig im Raum.

Partikel, die häufig vermessen werden, darf man als Punkt-Teilchen approximieren und man darf alle relativen Phasen zu anderen Partikeln ignorieren. Diese Partikel bewegen sich dann gemäß der Newton’schen Gesetze. Die Newton’schen Gesetze sind emergent. Die Bewegung gemäß der Newton‘schen Gesetzte wird mit der Methode der Molekulardynamik (MD, Abschnitt 17.6) modelliert. Auch in Flüssigkeiten tritt die Dekohärenz bisweilen so langsam auf, dass die Molekulardynamik ins Stottern kommt. Das tritt insbesondere bei den H-Brücken auf. Im Großen und Ganzen tunnelt das Proton zwischen beiden Potentialminima hin und her und wird auf beiden Seiten stets so schnell vermessen, dass der Aufenthaltsort unzweifelhaft ist. Bisweilen ist es aber doch auf beiden Seiten gleichzeitig und diese Möglichkeit kann im Rahmen der Molekulardynamik nicht berücksichtigt werden.

Ein besonderer Aspekt des Messprozesses ist das Vergessen. Aus Sicht der Informationstheorie ist Quantenmechanik insofern einfacher (und weniger interessant) als im Rahmen der Quantenmechanik Information nicht kopiert werden kann ohne die Quelle zu verändern. Dies ist der Inhalt des no-cloning Theorems (Abschnitt 18.7). Das Kopieren verlangt ein Vergessen der Information, die auf dem betreffenden Datenträger vor dem Kopiervorgang vorhanden war. Erst nachdem Verschränkungen ignoriert werden, gibt es ein Vergessen. Vergessen tritt natürlich auch ein, wenn beim Löschen eines Bits Wärme erzeugt wird. Auch der Mikro/Makro-Übergang trägt zum Vergessen bei. Vielfaches Kopieren begünstigt das Gedächtnis-Vermögen, welches eine Voraussetzung für Komplexität ist.

Wir gehen an dieser Stelle kurz auf die „Quantenlogik“ ein. Grundsätzlich kann man logische Überlegungen so algorithmisch formalisieren, dass sie von Computern umgesetzt werden können. Reine Quanten-Maschinen sind aber zu den uns vertrauten logischen Überlegungen nicht fähig. Fußnote 98 nennt einen Beweis für die Andersartigkeit der Quantenlogik, der von der Unschärfe-Relation Gebrauch macht.

---

[98] The most notable difference between quantum logic and classical logic is the failure of the propositional distributive law:
*p* and (*q* or *r*) = (*p* and *q*) or (*p* and *r*),
where the symbols *p*, *q* and *r* are propositional variables.
To illustrate why the distributive law fails, consider a particle moving on a line and (using some system of units where the reduced Planck constant is 1) let
*p* = "the particle has momentum in the interval [0, +1⁄6]"
*q* = "the particle is in the interval [−1, 1]"
*r* = "the particle is in the interval [1, 3]"
We might observe that:
*p* and (*q* or *r*) = *true*
in other words, that the state of the particle is a weighted superposition of momenta between 0 and +1/6 and positions between −1 and +3.
On the other hand, the propositions "*p* and *q*" and "*p* and *r*" each assert tighter restrictions on simultaneous values of position and momentum than are allowed by the uncertainty principle (they each have uncertainty 1/3, which is less than the allowed minimum of 1/2). So there are no states that can support either proposition, and

Dieser Beweis hat keinen offensichtlichen Zusammenhang mit dem Ignorieren der Verschränkungen, aber diesen Zusammenhang gibt es. Man hat versucht, andere logische Systeme zu entwerfen, die Quanten-kompatibel sind. Dies geschah im Umfeld des Kreises von Personen, welche die Physik im Lichte der Quanten-Nichtlokalität noch weit umfassender revolutionieren wollten, als es dem heutigen Stand des Verständnisses entspricht (Abschnitt 18.7). Alles sollte mit allem zusammenhängen. Es war die Rede von „Holismus“ und der führte direkt zum Buddhismus und noch vielem mehr. Die „Quantenlogik“ (auch: „lineare Logik“) enthält aber insbesondere nicht die Schlussregel. Die Schlussregel besagt das Folgende: Wenn erstens aus einem Sachverhalt A ein Sachverhalt B folgt und wenn zweitens der Sachverhalt A zutrifft, dann trifft auch der Sachverhalt B zu. Ein Beispiel: Gelte erstens: „Wer nicht am Tatort war, kann nicht der Mörder sein.“ Gelte zweitens: „Der Gärtner war nicht am Tatort.“ Es folgt gemäß der Schlussregel: „Der Gärtner war nicht der Mörder“. Wenn man sich auf die lineare Logik beschränkt, hat der Gärtner Anlass zur Sorge.

In Abb. 9.7 werden der Mikro/Makro-Übergang und der quantenmechanisch/klassisch-Übergang in einen gemeinsamem Kontext gestellt. Zugegeben: Diese Abbildung geht über Unterschiede hinweg.

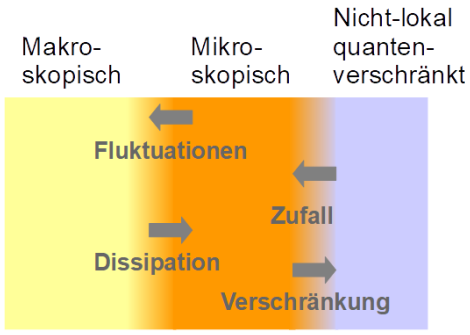



**Abb. 9.7**
Zur Analogie zwischen makroskopischer und mikroskopischer Welt einerseits und der klassischen Welt und der Quantenwelt andererseits.

Merke

- Bei Messungen werden Verschränkungen ignoriert.
- Weil die Phase der Teilsysteme sich bei vielen Messprozessen zufallsgesteuert verändert, geht die Fähigkeit zur Interferenz verloren (Dekohärenz).
- Dekohärenz konstituiert einen Zeitpfeil.
- Messungen lokalisieren in Regel die vermessenen Partikel.
- Die Teilsysteme nach der Messung kann man als klassische Punkt-Teilchen (ohne Phase) approximieren. Diese Partikel verhalten sich gemäß der Newton’schen Mechanik. Diese Partikel werden mit der Methode der Molekulardynamik modelliert.
- Die Fähigkeit zum Vergessen verlangt den quantenmechanischem Messprozess.
- Quantenmaschinen können die übliche Logik nicht umsetzen.
- Der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik ermöglicht Emergenz. Beispiele sind Newton’sche Mechanik, das Vergessen und die konventionelle Logik.

---

(*p* and *q*) or (*p* and *r*) = *false*
*en.wikipedia.org/wiki/Quantum_logic*

## 10 Wellenfunktionen als Superpositionen von Basis-Funktionen, Mischungswinkel

Man könnte vermuten, dass Quantenchemiker:innen jedes Mal, wenn sie die Gleichung $\hat{H}\psi = E\psi$ vorfinden, die Funktion $\psi$ als eine Lösung dieser Eigenwertgleichung suchen und finden. Dies könnte für Systeme mit wenigen Elektronen unter Verwendung eines „PDE-Solvers“ geschehen („PDE“ für partial differential equation). Konkret läuft die Suche nach der Lösung aber etwas anders ab. Man geht aus von einem gewissen Satz von “Basis-Funktionen” $\phi_i$ und schreibt die approximative Lösung als

Glg. 10.1

$$\psi_{sol} = \sum_{i=1}^{N} c_i \phi_i$$

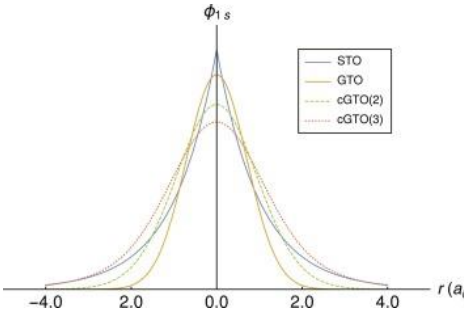



**Abb. 10.1**
In der Quantenchemie werden die Orbitale als gewichtete Summen von Gauß-Funktionen approximiert. Das ist z.B. für das 1s-Orbital des Wasserstoffs durchaus umständlich. Die funktionale Form ist $\exp(-r/a_0)$ mit $a_0$ dem Bohr-Radius. Wenn man aber Funktionen der Form $\exp(-(r-r_0)/b_0)$ mit $r_0$ dem Ort des betreffenden Atomkerns wählen würde, müsste man die Integrale aus Glg. 10.2 numerisch berechnen. Das wäre zu aufwändig. *www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128136515000024*

$N$ ist die Anzahl der Basis-Funktionen. Die $c_i$ sind die komplexen Entwicklungskoeffizienten. Nachdem es in der praktischen Rechnung nur endlich viele Basisfunktionen geben kann, wird die Lösung nur eine Näherung sein.

Das Problem verschiebt sich jetzt von der Suche nach der Funktion $\psi_{sol}$ zu der Suche nach den Entwicklungskoeffizienten $c_i$. Für den Grundzustand führt das Ritz’sche Variationsverfahren (Abschnitt 17.1) weiter. Man berechnet für jeden Satz von Koeffizienten $\{c_i\}$den Energie-Erwartungswert als

Glg. 10.2

$$\langle E \rangle = \sum_{i,j=1}^{n} \int \left( c_j^* \phi_j^* \right) \hat{H} \left( c_i \phi_i \right) dV$$
$$= \sum_{i,j=1}^{n} c_j^* c_i \int \phi_j^* \hat{H} \phi_i dV$$

Oft ändert man die Schreibweise. Die „bracket-Notation“ ist kürzer. Man schreibt $|i\rangle$ statt $\phi_i$ und man schreibt $\langle j|H|i\rangle$ statt $\int \phi_j^* \hat{H} \phi_i \, dV$:

Glg. 10.3

$$\langle E \rangle = \sum_{i,j=1}^{n} c_j^* c_i \langle j | H | i \rangle$$

In einem zweiten Schritt variiert man die Entwicklungskoeffizienten solange, bis der Energie-Erwartungswert minimal geworden ist. Der so gefundene Satz von Koeffizienten gilt dann als Approximation für den Grundzustand.

Der Term $<j|H|i>$ in Glg. 10.3 steht für ein Integral. Diese Integrale müssen am Anfang jeder Optimierung alle ausgerechnet werden. Wenn dann die Koeffizienten variiert werden, können die vormalig ermittelten Integrale weiter verwendet werden. Trotzdem müssen in der quantenchemischen Rechnung viele Integrale ausgewertet werden. Pople erkannte, dass man an Rechengeschwindigkeit gewinnen kann, wenn sich auf Basisfunktionen beschränkt, für die $<j|H|i>$ mit einer analytische Formel (statt einer numerischen Integration) bestimmt werden können. Die Gauß-Funktionen sind solche Basis-Funktionen. Das ist ihr großer Vorteil und deshalb werden sie vielfach verwendet.

Wenn eine Überlagerung von nur zwei Zuständen |1> und |2> betrachtet wird, kann man stets schreiben

Glg. 10.4

$$|\psi\rangle = \cos\varphi|1\rangle + \sin\varphi|2\rangle$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind also stets von der Form cosϕ und sinφ. Das liegt daran, dass die neue Funktion normiert sein muss ($c_1^2 + c_2^2 = 1$). Dies wird mit der Formulierung über den „Mischungswinkel" φ erreicht. Wenn ein Messgerät erfragt, ob das Teilchen in Zustand |1> oder Zustand |2> ist, sind die beiden Wahrscheinlichkeiten $\cos^2(\varphi)$ und $\sin^2(\varphi)$. Wenn also der Mischungswinkel klein ist und stetig anwächst, ist die Wahrscheinlichkeit für das Auffinden des zweiten Zustands quadratisch im Mischungswinkel und quadratisch in der Zeit. Dies wird in den Abschnitten 11.4 und 18.6 von Bedeutung sein.

Merke

- In der Quantenchemie werde Wellenfunktionen oft als Superpositionen von bestimmten, günstig zu wählenden Basis-Funktionen geraten.
- Auf der Suche nach einer guten Approximation für die Lösung der Schrödinger-Gleichung, variiert man die Entwicklungskoeffizienten $\{c_i\}$ mit dem Ziel, einen möglichst kleinen Energie-Erwartungswert zu erzielen.
- Weil Gauß-Funktionen eine analytische Integration der Terme $\int\phi_j^* H \phi_i d^3r$ erlauben, sind sie als Basis-Funktionen günstig.

## 11 Das Teilchen im Doppelmulden-Potential, die kovalente Bindung

Wir wenden uns nun Orbitalen in einem weiteren wichtigen Potential zu (dem Doppelmulden-Potential), wechseln aber das Verfahren. Anstatt die Schrödinger-Gleichung zu lösen, vermuten wir, dass die Lösungen aus Superpositionen von bestimmten Basis-Funktonen bestehen und berechnen die Erwartungswerte. Gemäß Ritz'schem Variationsverfahren müsste man eigentlich die Entwicklungskoeffizienten variieren, solange bis die Erwartungswerte minimal sind. Dies entfällt hier, weil die Anzahl der Basis-Funktionen so klein ist, dass schon Symmetrie-Überlegungen die $\{c_i\}$ festlegen. Wir diskutieren die Erwartungswerte, die sich einfachsten Falls ergeben.[99]

Wir wählen zwei Beispiele, nämlich das Stickstoff-Atom im Ammoniak und das Elektron im $H_2^+$-Ion (links bzw. rechts in Abb. 11.1). Zunächst die Schrittfolge im Überblick:

- Wir raten die Wellenfunktion als eine Superposition von Lösungen zur Einzelmulde, wobei wir nur die Grundzustände zu den Einzelmulden als Basis-Funktionen zulassen.
- Die Lösungen müssen Symmetrie-angepasst sein. Das ist nicht nur für die symmetrische Superposition der Fall, sondern auch für die antisymmetrische.
- Die symmetrische Superposition hat eine kleinere Energie als die Lösungen zu den Einzelmulden, die antisymmetrische eine größere.
- Für das Ammoniak-Molekül spaltet diese Kopplung die Energie-Niveaus auf (Ammoniak-Maser).
- Für das $H_2^+$-Ion führt die Absenkung der Energie durch die symmetrische Superposition die Bindung erst herbei.
- Eine jede Kopplung hat zwei verschiedene Konsequenzen. Sie erlaubt Übergänge zwischen den Teilsystemen (hier: Tunneln) und sie spalten die Niveaus der Energie-Eigenzustände auf.
- Das Stickstoff-Atom, welches zwischen beiden Minima hin und her tunnelt, stellt eine oszillierenden elektrischen Dipol dar und koppelt deshalb gut an elektromagnetische Strahlung an. Dies führt uns zum Übergangsdipolmoment und den Auswahl-Regeln.
- Häufiges Messen verzögert den Übergang des Stickstoff-Atoms von links nach rechts („watchdog effect").

### *11.1 Symmetrische und antisymmetrische Superpositionen*

Zunächst zum Ammoniak-Molekül. Das Stickstoff-Atom im Ammoniak kann sich sowohl rechts als auch links des Dreiecks, welches durch die H-Atome gebildet wird, aufhalten. Diese beiden Positionen sind die beiden Minima der Doppelmulde. Das Stickstoff-Atom kann vermittels eines Tunnelprozesses die Mulde wechseln. Dieser Prozess heißt auch „pyramidale Inversion". Das Stickstoff-Atom, welches hin und her tunnelt, ist nicht einem stationären Zustand, will sagen nicht ein einem Energie-Eigenzustand.[100] Die Lösung von $\hat{H}\psi = E\psi$ führt zu einer Wellenfunktion, die sich über beide Mulden erstreckt.

Vereinfachend behandeln wir das Problem im Folgenden als eindimensional. Weiter gehen wir davon aus, dass die Lösungen zur Einzelmulde reell sind, die Sterne für die komplexe Konjugation also entfallen können.

---

[99] Mit nur zwei Basis-Funktionen und der gegebenen Symmetrie kann man die Koeffizienten nicht variieren. Man hätte aber auch die angeregten Zustände zu den Einzelmulden als Basis-Funktion zulassen können. Dann hätte man mehr Entwicklungskoeffizienten zur Verfügung, die man variieren könnte, um $\langle E \rangle$ zu minimieren.

[100] Das Stickstoff-Atom darf man gemäß der Born-Oppenheim-Approximation (Abschnitt 7.1) durch eine einzige Wellenfunktion beschreiben, obwohl es aus einem Kern und 14 Elektronen zusammengesetzt ist.

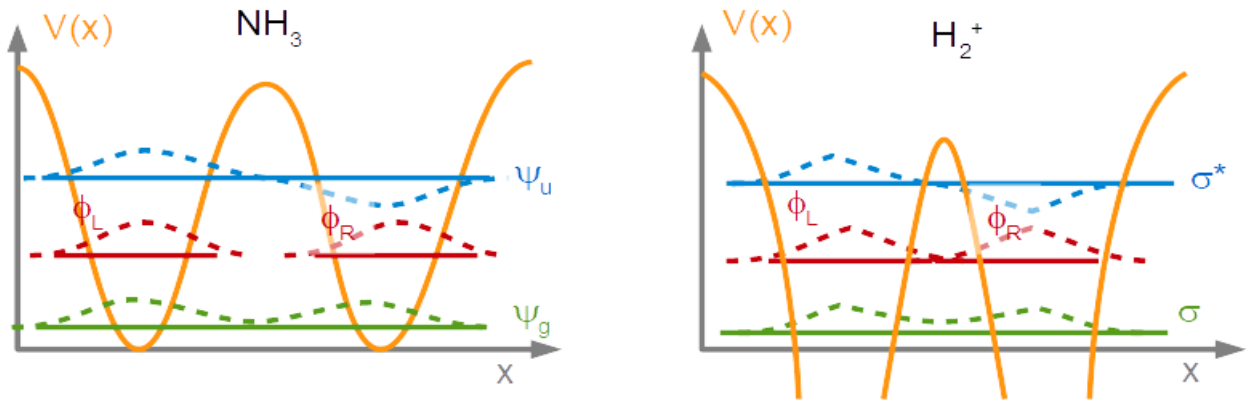



**Abb. 11.1**
Die Doppelmuldenpotentiale im Ammoniak und im $H_2^+$-Ion. Die beiden Fälle unterscheiden sich in der Gestalt der Orbitale zum Grundzustand. Einzelheiten sind hier irrelevant. In beiden Fällen hat die symmetrische Superposition eine Energie, welche gegenüber der Energie der Orbitale in der Einzelmulde abgesenkt ist.
Im Ammoniak-Molekül diskutiert man meist die Aufspaltung der Energie-Niveaus. In Frequenzen ausgedrückt beträgt die Aufspaltung 23 GHz. Dies ist die Frequenz des Ammoniak-Masers.
Im $H_2^+$-Ion ist die Aufspaltung viel größer. Die Absenkung der Energie führt die Bindung erst herbei. Bei der Berechnung der Bindungslänge muss man auch die elektrostatische Abstoßung zwischen den beiden Protonen berücksichtigen. Das symmetrische Orbital heißt auch σ-Orbital oder bindendes Orbital. Das σ*-Orbital ist antibindend.

Auf der Suche nach einer einfachen Hypothese für die Eigenzustände könnte man vermuten, dass die Gesamtlösung im Doppelmulden-Potential die Summe der beiden Einzel-Lösungen wäre.[101] Es gibt aber eine zweite Möglichkeit. Es darf auch die *Differenz* der beiden Lösungen zur Einzelmulde gewählt werden. Wir postulieren die folgenden beiden Energie- Eigenzustände_

Glg. 11.1

$$\psi_g = \phi_L + \phi_R$$
$$\psi_u = \phi_L - \phi_R$$

L und R stehen für „Links“ und „Rechts“, *g* und *u* stehen für „gerade“ und „ungerade“. Diese letzteren Termini sind auch im englischen etabliert. Die Normierungskonstanten wurden unterschlagen. Die antisymmetrische (ungerade) Lösung ist erlaubt, obwohl das Problem symmetrisch unter $x \rightarrow -x$ ist.[102] Das liegt daran, dass die Phase einer einzelnen Wellenfunktion in der Quantenmechanik nicht definiert ist. Wenn wir die Symmetrie anwenden, geschieht mit der ungeraden Wellenfunktion das folgende:

Glg. 11.2

$$\phi_L - \phi_R \rightarrow \phi_R - \phi_L = -(\phi_L - \phi_R) = (\phi_L - \phi_R)e^{i\pi}$$

Der Term ganz rechts beschreibt dieselbe Wellenfunktion wie der Term links. Siehe dazu auch Abb. 11.2.

[101] Die Gestalt der Lösungen in der Einzelmulde ist für dieses Argument unwichtig.
[102] Symmetrie-Überlegungen spielen bei der Suche von Orbitalen (und auch Schwingungsmoden) eine große Rolle. Dazu gibt es einen speziellen mathematischen Formalismus, der im Atkins (4. Auflage) in Kapitel 12 dargestellt ist. Es handelt sich um die Darstellungstheorie von Gruppen.

Der Energie-Erwartungswert der symmetrischen Lösung ist

Glg. 11.3

$$E_g = \frac{\int(\phi_L+\phi_R)\hat{H}(\phi_L+\phi_R)\,dx}{\int(\phi_L+\phi_R)(\phi_L+\phi_R)\,dx} = \frac{\langle L+R|H|L+R\rangle}{\langle L+R|L+R\rangle} =$$
$$= \frac{\langle L|H|L\rangle+\langle L|H|R\rangle+\langle R|H|L\rangle+\langle R|H|R\rangle}{\langle L|L\rangle+\langle L|R\rangle+\langle R|L\rangle+\langle R|R\rangle} = \frac{H_{LL}+H_{LR}+H_{RL}+H_{RR}}{1+S+S+1} = \frac{H_{LL}+H_{LR}}{1+S}$$

Ab Schritt zwei sind wir zur Bracket-Schreibweise übergegangen. In Zeile 3 wurden lediglich Terme umbenannt. In Zeile 4 wurde benutzt, dass Symmetrie-bedingt gilt $H_{LL} = H_{RR}$ und $H_{LR} = H_{RL}$. Es wurde weiter benutzt, dass $\langle L|L\rangle = \int\phi_L^*\,\phi_L dx = 1$, denn die Lösungen zur Einzelmulde sind normiert.

Den Energie-Erwartungswert zur antisymmetrischen Lösung errechnet man analog als

Glg. 11.4

$$E_u = \frac{H_{LL}-H_{LR}}{1-S}$$

Zunächst zum Nenner. In weiten Teilen dieses Skripts unterschlagen wir zwecks kompakter Notation die Normierungskonstanten. Wenn wir die $\{c_i\}$ variieren, müssen wir dies unter der Randbedingung tun, dass niemals halbe Elektronen entstehen. Weil $\langle L\rangle + |R\rangle$ und $\langle L\rangle - |R\rangle$ nicht normiert sind, müssen wir diese Normierung bei der Berechnung des Erwartungswertes nachholen. Der Term $S$ im Nenner ist das „Überlapp-Integral“.

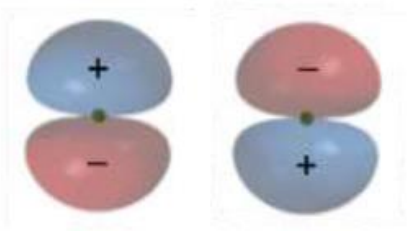



**Abb. 11.2**
Weil die Phase einer Wellenfunktion nicht definiert ist, beschreiben die beiden Bilder oben dieselbe Wellenfunktion. Ein Vorzeichenwechsel ist mathematisch äquivalent zu einer Multiplikation mit $\exp(i\pi)$

Um die Terme im Zähler ($H_{LL}$ und $H_{LR}$) abzuschätzen, vernachlässigen wir die kinetischen Energie und schreiben für die potentielle Energie $V \approx V_L + V_R$. $V_L$ und $V_R$ sind die beiden Potentialtöpfe. Wir legen den Energie-Nullpunkt auf das Vakuum-Niveau. Dann sind die Werte von $V_R(x)$ und $V_L(x)$ negativ. Die genaue Form der Potentiale ist unerheblich, genauso wie die genaue Form von $\phi_L$ und $\phi_R$ unerheblich ist.[103]

Damit ergibt sich für $H_{LL}$:

Glg. 11.5

$$H_{LL} = \int\phi_L V_L\phi_L dx + \int\phi_L V_R\phi_L dx$$
$$= \int\rho_L V_L dx + \int\rho_L V_R dx$$
$$= \int\rho_L V_L dx - J$$

Der erste Term ist gerade die potentielle Energie des Partikels in der Einzelmulde. Wenn wir uns später für Änderungen der Energie gegenüber der Einzelmulde interessieren, wird dieser Term wegfallen. Der zweite

[103] Für das $H_2^+$-Ion sind die Potentiale die Coulomb-Potentiale: $V(r) = -e^2/(4\pi\varepsilon_0(r - r_K))$. $r_K$ ist der Ort des betreffenden Protons.

Term beschreibt ein kleines Absinken der Energie durch die Gegenwart des zweiten Potentialtopfes. Das Vorzeichen von *J* wurde in Glg. 11.5 so gewählt, dass der Wert *J* positiv ist.

Die Wirkung von *J* ist klein, weil sich das Partikel vor allem links aufhält. Für das $H_2^+$-Ion führt *J* den Namen „Coulomb-Integral".

Für $H_{LR}$ ergibt sich

Glg. 11.6

$$H_{LR} = 2\int \phi_L V_L \phi_R \mathrm{d}x = K$$

Der Faktor 2 ergibt sich aus der Symmetrie. *K* ist vom Betrag her wesentlicher größer als *J*, weil im Integrand die $\phi_L\phi_R$ statt der Größe $\phi_L^2$ auftritt. Dass *K* überhaupt auftritt, ist Konsequenz der Tatsache, dass das Partikel sich gleichzeitig rechts und links aufhält. Für das $H_2^+$-Ion führt *K* den Namen „Resonanz-Integral".

Im Folgenden müssen wir zwischen $NH_3$ und $H_2^+$ unterscheiden. Für $NH_3$ ist der Abstand der Potentialtöpfe etwa 3 Å (zu vergleichen mit 1.5 Å für $H_2^+$). Weiterhin ist das Stickstoff-Atom relativ schwer. Es dringt kaum in die Barriere ein. (Ein wenig dringt es natürlich schon ein, sonst würde es nicht zum Tunneln kommen.) Für $NH_3$ darf man die Terme S und J vernachlässigen und man erhält

Glg. 11.7

$$E_g - E_{\text{Einzelmulde}} \approx -K$$
$$E_u - E_{\text{Einzelmulde}} \approx +K$$

Der Term $H_{LR}$ ruft also eine Aufspaltung der Energie-Niveaus hervor. Die Aufspaltung ist recht klein. Die Frequenz ν (berechnet über $\Delta\varepsilon = h\nu$) und die zugehörige Wellenlänge sind ν = 23.6 GHz und λ = 1.27 mm. Der Ammoniak-Maser macht sich diese Aufspaltung zunutze.

Beim $H_2^+$-Ion macht man einen substantiellen Fehler, wenn man *S* und *J* vernachlässigt. Es gilt

Glg. 11.8

$$E_g - E_{\text{Einzelmulde}} \approx \frac{-J-K}{1+S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$
$$E_u - E_{\text{Einzelmulde}} \approx \frac{-J+K}{1-S} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

Ein weiterer wichtiger Unterschied gegenüber $NH_3$ ist der Umstand, dass die Absenkung der Energie von $\psi_g$ gegenüber der Einzelmulde die Bindung erst herbeiführt. *Der Resonanz-Integral erzeugt die chemische Bindung*. Aber: In die Energiebilanz muss die Abstoßung zwischen den Protonen mit einfließen. Dies geschieht durch den Term ganz rechts. Abb. 11.3 zeigt die Energien als Funktion des Abstands zwischen den Protonen *R*.

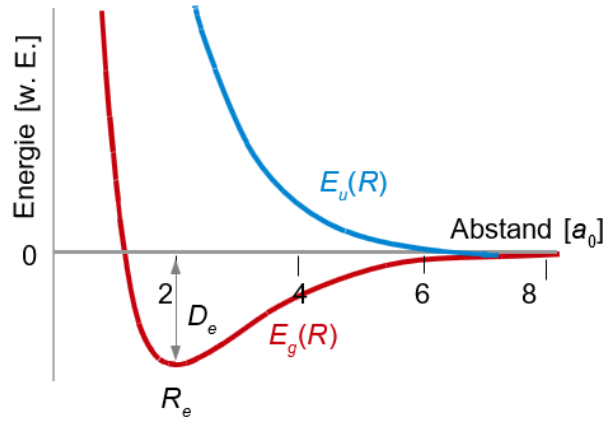



**Abb. 11.3**
Lage der Energie $\langle E\rangle_g$ und $\langle E\rangle_u$ als Funktion des Abstands zwischen den Protonen im $H_2^+$-Ion.

Das Resonanz-Integral macht den größeren Beitrag zu den Energie-Verschiebungen im Doppelmulden-Potential. Könnte denn das Coulomb-Integral (*J*) alleine auch eine Bindung im $H_2^+$-Ion herbeiführen? Es tritt mit negativem Vorzeichen in die Gleichungen

ein, es verursacht also eine Anziehung. Die Antwort ist nicht offensichtlich, aber sie ist gleichwohl ein klares Nein. Die durch das Coulomb-Integral vermittelte Anziehung ist nicht stark genug, um die Abstoßung zwischen den Protonen zu kompensieren. Eine verwandte Frage hat eine gewisse Rolle gespielt in der Theorie der Elektrolyte. Das Situation ist in Abb. 11.4 unten skizziert. Ionen in Elektrolyten sind von Gegenionenwolken umgeben in etwa so, wie die Protonen von Elektronen umgeben sind. Eine Gegenionenwolke ist eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des $Cl^-$-Ions, aber diese Dichte ist ein zeitliches Mittel. Sie ist nicht das Betragsquadrat einer Wellenfunktion. Das $Cl^-$-Ion ist niemals an mehreren Orten gleichzeitig.[104] Man kann die Energie von zwei solchen, gleichsinnig geladenen Ionen mit Gegenionenwolke errechnen. Es treten Integrale über die Wahrscheinlichkeitsdichte auf, aber es tritt nie ein Term von der Form $\int\phi_L\phi_L d^3r$ auf. Es tritt kein Resonanz-Integral auf und es gibt keine Anziehung zwischen gleichsinnig geladenen Ionen.[105]

**Kasten 11.1:** Ammoniak Maser
Der Übergang zwischen dem symmetrischem und dem antisymmetrischen Zustand des Ammoniaks hat eine gewisse historische Bedeutung in Kontext des Ammoniak-Masers ($\lambda$ = 12.7 mm, $\nu$ = 23.7 GHz). Man erzeugt zunächst einen Ammoniak-Molekülstrahl. Weil das Molekül im antisymmetrischen Zustand etwas größer ist als das Molekül im Grundzustand, hat es eine leicht erhöhte Polarisierbarkeit (siehe Abschnitt 19.1). In einem inhomogenen elektrischen Feld teilt sich der Strahl deshalb auf in zwei Teilstrahlen. In dem Teilstrahl, welcher die angeregten Moleküle enthält, besteht „Besetzungs-Inversion“. Es kann zu einer stimulierten Emission kommen. Damit ist gemeint, dass ein einfallendes Photon eine Abregung hervorruft, wobei das zweite, emittierte Photon in allen Eigenschaften mit dem stimulierenden Photon übereinstimmt (Abschnitt 16.2). Es entsteht eine kohärente elektromagnetische Welle (in diesem Fall eine Mikrowelle in einem Mikrowellenresonator). Alle Photonen haben die gleiche Phase. Das Medium *verstärkt* die Welle. Aus einem Verstärker mit Rückkopplung entsteht ein *Oszillator*. Ähnliche Prinzipien liegen dem Laser zugrunde.

Das Doppelmulden-Potential hat ein klassisches Analogon in den gekoppelten Pendeln, dargestellt in Abb. 11.5. Wenn die Feder zwischen den Pendeln fehlen würde, würden die Pendel einzeln gemäß ihrer Frequenz schwingen. Diese Frequenz sei für beide Pendel gleich. Wenn wir nun die Feder anbringen und zu Beginn eines Experiments nur ein Pendel anregen, wandert die Energie der Schwingung zwischen beiden Pendeln hin und her. Diese periodische Übertragung der Schwingungs-Energie entspricht dem Tunneln im Doppelmulden-Potential. Die so entstehende Bewegung ist keine „Mode“ im dem Sinne, dass die Zeitabhängigkeit der beiden Winkel durch eine gemeinsame Funktion von der Form $\exp(-i\omega t)$ gegeben wäre. Das gekoppelte Pendel hat zwei Moden. Bei Bewegung auf den Moden ist die Schwingungsfrequenz für beide Pendel gleich; die relative Phase kann 0 oder $\pi$ sein. Wenn sie $\pi$ ist, schwingen die Pendel gegeneinander. Die Phase 0 entspricht dem geraden Orbital, die Phase $\pi$ (also eine gegensinnige Bewegung) entspricht dem ungeraden Orbital. Die gegensinnige

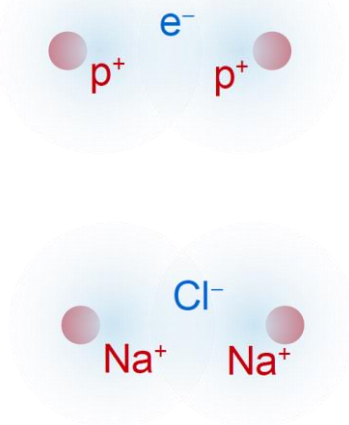



**Abb. 11.4**
Die Gegenionenwolken zweier gleichsinnig geladener Ionen in Lösung führen keine Netto Anziehung herbei (unten). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten sind ähnlich denen des Elektrons in $H_2^+$ (oben). Es hält sich aber niemals in $Cl^{--}$-Ion gleichzeitig links und rechts auf. Es gibt kein Analog zum Resonanz-Integral.

[104] Wir erinnern an den Unterschied zwischen Mesomerie (Benzol, $\pi$-Elektronen auf allen C-C Bindungen gleichzeitig) und Tautomerie (Keto-Enol-Tautomerie in der Peptid-Bindung, das Proton springt schnell hin und her).

[105] Genau genommen *gibt* es manchmal eine Anziehung zwischen gleichsinnig geladenen Ionen. Die Frage ist intensiv untersucht und diskutiert worden. Dieser Anziehung liegen aber andere, kompliziertere Mechanismen zugrunde.

Schwingung hat eine erhöhte Frequenz. Die gleichsinnige Schwingung hat allerdings keine gegenüber der Einzelschwingung abgesenkte Frequenz. An dieser Stelle ist die Analogie nicht perfekt.

Eine abschließende Bemerkung: Wenn man zu den zwei Potentialtöpfen einen dritten hinzufügt, spalten beide Niveaus erneut auf und wir erhalten 4 Niveaus (nicht 3). Allgemein ist die Anzahl der Niveaus $2^N$ (nicht $2\times N$). Das ist wichtig, wenn in Metallen sich Elektronen über viele Potentialtöpfe hinweg erstrecken. Dann entstehen exponentiell viele Niveaus und diese vielen Niveaus liegen so dicht, dass man von „Bändern“ spricht (Abschnitt 2.4, Abb. 2.9).

Merke

- Für symmetrische Doppelmulden-Potentiale kann man aus den Lösungen zu den Einzelmulden-Potentialen eine symmetrische und eine antisymmetrische approximative Lösung konstruieren.
- Die symmetrische Lösung hat eine geringere Energie, als die Lösung zum Einzelmulden-Potential.
- Für das $H_2^+$-Ion führt diese Absenkung der Energie die kovalente Bindung herbei.
- Die kovalente Bindung kann man nur quantenmechanisch verstehen, insofern, als das Elektron sich rechts und links gleichzeitig aufhalten muss.
- Das klassische Analogon zum Doppelmulden-Potential ist das gekoppelte Pendel.

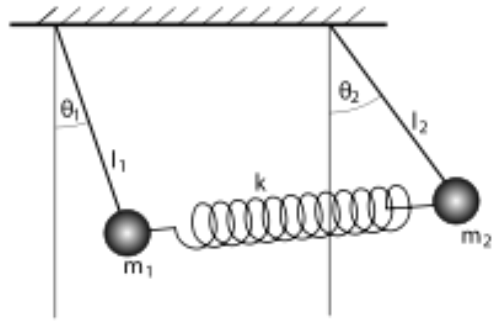
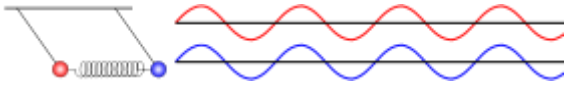
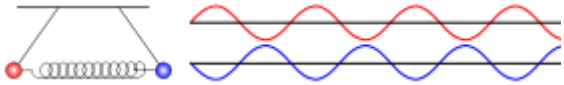


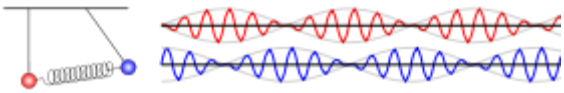

**Abb. 11.5**
Das gekoppelte Pendel
Bilder aus *de.wikipedia.org/wiki/Gekoppelte_Pendel*



Gleichsinnige Schwingung: Die beiden Pendel schwingen mit gleicher Amplitude und gleicher Phase.



Gegensinnige Schwingung: Die beiden Pendel schwingen mit gleich großer Amplitude aber in Gegenphase.



Schwebung: Wird zu Beginn nur eines der beiden Pendel ausgelenkt, so wandert die Schwingungsenergie langsam zwischen den beiden Pendeln hin und her.

### *11.2 Oszillierende Ladungen als Konsequenz der Kopplung*

Für die Energie-Eigenzustände ist die Ladungsverteilung *zeitlich konstant*. Das Bohr-Modell, welches postuliert, dass das Elektron um den Kern kreise, führt an dieser Stelle in die Irre. Gewiss sind manche Orbitale mit einem Drehimpuls verknüpft. Man darf sich diese Elektronen als das quantenmechanische Analogon der Saturn-Ringe vorstellen. Es gibt eine kreisende Bewegung, aber weil das Elektron über die gesamte Kreisbahn delokalisiert ist, ist diese Bewegung „aus der Ferne“ (will sagen: nach Verlust der Phaseninformation) nicht als solche zu erkennen. Etwas mathematischer ausgedrückt ist für ein Orbital die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gegeben als

Glg. 11.9

$$\rho(r,t) = \left|\psi(r)\exp(-\mathrm{i}\omega t)\right|^2$$
$$= \psi^*(r)\exp(\mathrm{i}\omega t)\psi(r)\exp(-\mathrm{i}\omega t) = \psi^*(r)\psi(r)$$

Die Zeitabhängigkeit verschwindet bei der komplexen Konjugation von $\exp(-\mathrm{i}\omega t)$.

Dies ist anders bei Elektronen, die sich in zwei Orbitalen gleichzeitig aufhalten. Sei die Wellenfunktion zum Zeitpunkt $t = 0$ gegeben als $\phi_L$. Diese Funktion ist nicht Eigenfunktion zum Hamilton-Operator. Wir zerlegen sie nach Eigenfunktionen zum Hamilton Operator:

Glg. 11.10

$$\psi_L(x,t) = \psi_0\left(\psi_g(x)\exp\left(-i\omega_g t\right) + \psi_u(x)\exp\left(-i\omega_u t\right)\right)$$

Die Ladungsdichte ergibt sich als

Glg. 11.11

$$\rho(x,t) = \psi_0^2\left(\left|\psi_g(x)^2\right| + \left|\psi_u(x)^2\right| + \right.$$
$$\left. + \psi_g^* \psi_u \exp\left(-i\left(\omega_u - \omega_g\right)t\right) + \psi_g \psi_u^* \exp\left(i\left(\omega_u - \omega_g\right)t\right)\right)$$

Wir haben ausmultipliziert und bei den Misch-Termen eine Zeitabhängigkeit gefunden. Nach dem $\psi_g$ und $\psi_u$ beide reell sind, können wir über die komplexe Konjugation (die Sterne) hinweggehen. Wir führen die Variable $\Delta\omega = \omega_u - \omega_g$ ein. Weiter nutzen wir die Euler-Gleichung (Glg. 4.5) und erhalten

Glg. 11.12

$$\rho(x,t) = \psi_0^2\left(\left|\psi_g(x)^2\right| + \left|\psi_u(x)^2\right| + \psi_g \psi_u 2\cos\left(\Delta\omega t\right)\right)$$

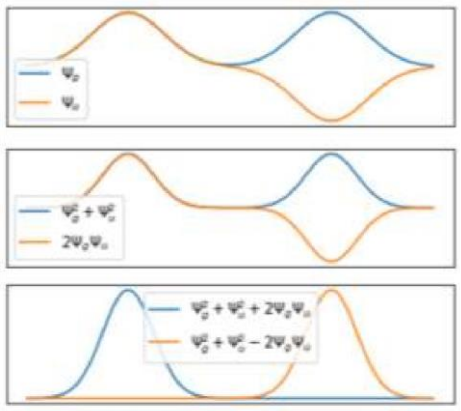


**Abb. 11.6**
Ladungsdichteverteilungen, wie sie sich aus der Überlagerung von $\psi_g$ und $\psi_u$ ergeben. Das Partikel oszilliert zwischen beiden Potentialtöpfen hin und her.

Abb. 11.6 illustriert die Situation. Bei $t = 0$ ist das Partikel links, bei $t = \pi/\Delta\omega$ ist das Partikel rechts, usw. Das Partikel oszilliert zwischen beiden Potentialtöpfen hin und her. Die Frequenz der Oszillation ist gerade die Differenz der Frequenzen der geraden und der ungeraden Lösung. Diese oszillierende Ladung ist nichts anderes als eine Dipol-Antenne, welche mit der Frequenz $\Delta\omega$ schwingt.

Dieses Resultat berührt einen recht allgemeinen Sachverhalt im Kontext der *Kopplung*. Die räumliche Nähe der beiden Potentialmulden koppelt die beiden Zustände $\phi_L$ und $\phi_R$. In der Folge sind erstens die neuen Energie-Eigenstände Überlagerungen der alten Energie-Eigenzustände, wobei die Energie-Differenz ein Maß für die Stärke der Kopplung ist. Zweitens führt die Kopplung aber auch zu *Übergängen* zwischen $\phi_L$ und $\phi_R$. Die Übergänge sind oft ebenso wichtig wie die Lage der Energie-Eigenzustände. Nachdem die Frequenz der Oszillation zu der der Größe $\langle\phi_L|\hat{H}|\phi_R\rangle$ proportional ist, heißt diese Größe auch „Transfer-Integral". Eine ähnliche Situation findet man z.B. auch bei der sogenannten „Spin-Bahn-Kopplung" (Abschnitt 14). Die Spin-Bahn-Kopplung führt zur sogenannten Feinstruktur in den Spektren der Atome und Moleküle. Ebenso wichtig ist aber, dass sie einen Übertrag des Spin-Drehimpulses auf den Drehimpuls der Bahn herbeiführen kann, falls der Drehimpuls bei $t = 0$ ganz beim Spin liegt, und dass sie so die Phosphoreszenz (einen optischen Übergang) ermöglicht (Abschnitt 16.1). Denselben Zusammenhang macht man sich in der NMR bei der COSY-Methode zunutze. Kopplungen zwischen Spins sieht man als Aufspaltung in den Spektren.[106] Bei unübersichtlichen Spektren ist es hilfreich, die Übertragung der Magnetisierung von einem Spin auf einen Nachbar-Spin zu analysieren statt der Energie-Aufspaltung. So geschieht es in der 2D-NMR.

[106] Die Linienaufspaltung sieht man nur, wenn das System kohärent zwischen den beiden gekoppelten Zuständen hin- und her wechselt. Die – möglicherweise gemittelte – Rate des Übergangs kann man immer bestimmen.

Merke

- Wenn der Ausgangszustand $\phi_L$ ist, tunnelt das Stickstoff-Atom hin und her.
- Kopplungen rufen stets sowohl Übergänge dieser Art, als auch eine Aufspaltung der Energie-Niveaus hervor.

*11.3 Übergangs-Dipolmoment und Auswahlregeln*

Zwischen den Termschemata und der Spektroskopie stehen die *Auswahlregeln* (siehe auch Abschnitt 6). Nicht jeder Pfeil, mit dem man zwei Zustände eines Termschemas verbinden könnte, wird auch als Linie in der IR oder UV-Vis Spektroskopie beobachtet. In Abschnitt 8.2 wurde berichtet, dass die Stärke einer Linie proportional zum Quadrat das Übergangs-Dipolmoments $|\vec{\mu}_{TDM}|^2$ ist.

Glg. 11.13

$$A = p_1 g_2 \frac{N_A}{hc\varepsilon_0} \frac{10}{\ln 10} \frac{8\pi^2}{12} \; n\nu_{21} \left|\vec{\mu}_{TDM}\right|^2$$

Die Parameter außer $\vec{\mu}_{TDM}$ werden in Abschnitt 8.2 erläutert. Es werden also nur solche Übergänge beobachtet, die mit einem nicht-verschwindenden Übergangs-Dipolmoment verbunden sind. Dieser Sachverhalt wird im Folgenden begründet.

Das Übergangs-Dipolmoment geht in das Dipolmoment einer oszillierenden Ladungsverteilung ein. Dieses Dipolmoment wird mit dem Dipol-Operator errechnet (siehe auch Glg. 12.12) :

Glg. 11.14

$$\hat{\vec{\mu}}_{el} = -e\vec{r}$$

Das Dipolmoment wurde als Vektor geschrieben, weil es drei Komponenten gibt ($\hat{\mu}_{el,x}$, $\hat{\mu}_{el,y}$ und $\hat{\mu}_{el,z}$) gibt.

Wir errechnen das oszillierende Dipolmoment des Ammoniak-Moleküls als:

Glg. 11.15

$$\begin{aligned}
\mu(t) &= \frac{1}{4}\left\langle \psi_g * e^{-i\omega_g t} + \psi_u * e^{-i\omega_u t} \left|qx\right| \psi_g e^{i\omega_g t} + \psi_u e^{i\omega_u t} \right\rangle \\
&= \frac{1}{4}\left\langle \psi_g * e^{-i\omega_g t} \left|qx\right| \psi_g e^{i\omega_g t} \right\rangle + \frac{1}{4}\left\langle \psi_u * e^{-i\omega_u t} \left|qx\right| \psi_u e^{i\omega_u t} \right\rangle + \\
&\quad \frac{1}{4}\left\langle \psi_g * e^{-i\omega_g t} \left|qx\right| \psi_g e^{i\omega_g t} \right\rangle + \frac{1}{4}\left\langle \psi_u * e^{-i\omega_u t} \left|qx\right| \psi_g e^{i\omega_g t} \right\rangle \\
&= 0 + 0 + \left\langle \psi_u \left|qx\right| \psi_g \right\rangle \cos(\Delta\omega t) = \mu_{TDM} \cos(\Delta\omega t) \propto \mu_{TDM} \cos(\Delta\omega t)
\end{aligned}$$

Der Faktor 1/4 entsteht wegen $\psi_L \approx (\psi_g + \psi_u)/2$. Beachten Sie, dass der Dipolmoment-Operator ein $q$ enthält statt einem $-e$ (vergleiche Glg. 12.13). $q$ ist die Partialladung des Stickstoff-Atoms im Ammoniak-Molekül. Im letzten Schritt wurde das Übergangs-Dipolmoment $\mu_{TDM}$ eingeführt.

Es gibt noch ein Problem. Für das Doppelmulden Potential ist einsichtig, dass die oszillierende Ladungsverteilung zu einem oszillierendes Dipolmoment führt. Das ist nicht immer so. Es könnte für andere Moleküle z.B. auch ein oszillierendes Quadrupolmoment sein. Nur wenn die Ladungsverteilung in der Tat ein oszillierender elektrischer Dipol ist, sind Absorption und Emission effizient. Für oszillierende magnetische Dipole oder oszillierende elektrische Quadrupole kommt es ebenfalls zur Absorption und Emission, aber der Prozess ist weniger effizient.

Nochmals die Definition des Übergangs-Dipolmoments:

Glg. 11.16

$$\left\langle \vec{\mu}_{TDM,2\leftarrow 1} \right\rangle = \int \psi_2^* \left(-e\vec{r}\right) \psi_1 \mathrm{d}V$$

*Nur wenn das Übergangs-Dipolmoment ungleich null ist, bildet der Übergangszustand zwischen den Zuständen 1 und 2 eine elektrische Dipol-Antenne.* Nur dann koppelt der Übergangszustand an elektromagnetische Dipolstrahlung an. Der Vorgang der „Ankoppelung" zwischen einem oszillierenden Dipolmoment und einem elektrischen Feld, welches bei der gleichen Frequenz oszilliert, wird in z.B. in Quelle [107] vorgerechnet. Wenn das Übergangs-Dipolmoment verschwindet, heißt der Übergang „verboten".[108] Andernfalls heißt er „erlaubt" (genauer: „elektrisch-Dipol-erlaubt"). Wenn eine Linie erlaubt ist, unterliegen Absorption und stimulierte Emission ganz ähnlichen Regeln.

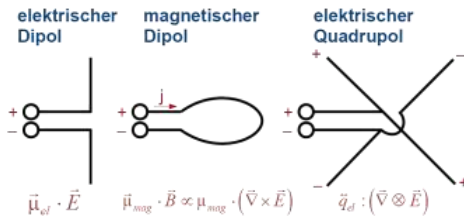



**Abb. 11.7**
Neben den (effizienten) elektrischen Dipolantennen gibt es weitere Antennenformen und damit weitere Möglichkeiten der strahlenden Desaktivierung (oder auch Aktivierung) von Molekülen. Magnetische Dipolübergänge spielen in der NMR eine große Rolle.

Übungsaufgabe: Zeigen Sie, dass der Übergang $3 \leftarrow 1$ für das Kastenpotential verboten ist. Benutzen Sie, dass eine Integral über eine ungerade Funktion verschwindet.

Einige weitere Bemerkungen:

- Die SI-Einheit von Dipolmoments (auch des Übergangs-Dipolmoments) ist Coulomb×Meter (Cm). Gebräuchlich ist das Debye („D"). Es gilt 1 D = $3.33\times10^{-30}$ Cm. Wasser hat ein Dipolmoment von 1.8 D. Große Moleküle können Dipolmomente von 10 D und mehr haben. Auch die Übergangs-Dipolmomente können groß sein. Es gilt $1\mathrm{D}/e \approx 0.28$ Å mit $e$ der Elementarladung.
- Es kann durchaus ein nicht-verschwindendes Übergangs-Dipolmoment geben, wenn beide Zustände einzeln kein permanentes Dipolmoment haben. Das Übergangs-Dipolmoment ist nicht die Differenz der statischen Dipolmomente beider Zustände. Unter den Übergängen zwischen Zuständen mit verschiedenen permanenten Dipolmomenten sind die sogenannten charge-transfer Übergänge. Diese sind

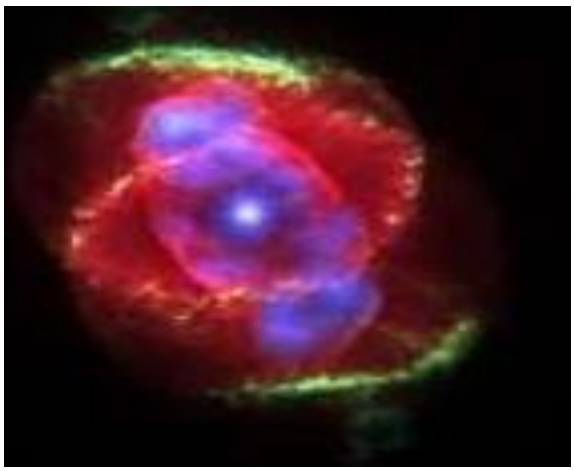


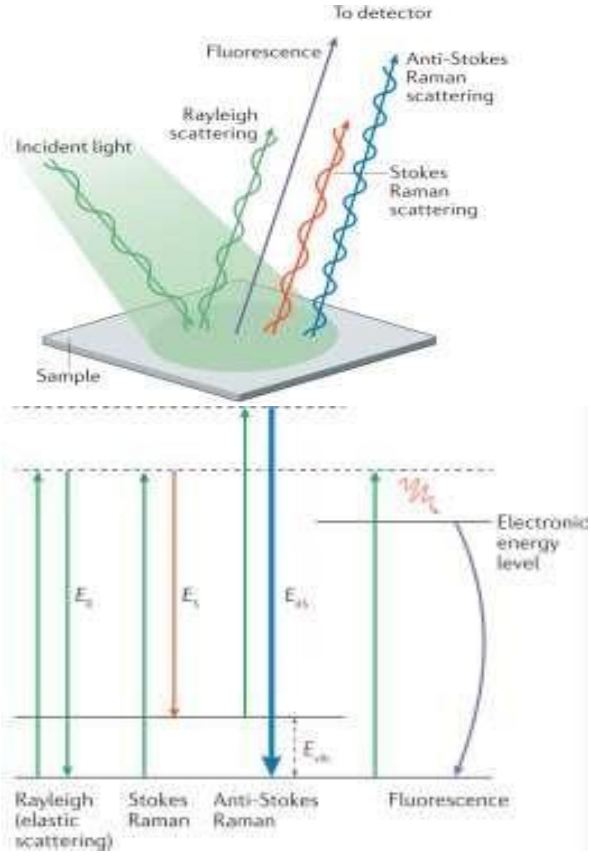
**Abb. 11.8**
William Huggins entdeckte 1864 im planetarischen Nebel NGC 6543 (Katzenaugennebel, Sternbild Drache) als Erster hell leuchtende Linien mit den Wellenlängen 3726, 3729, 4959 und 5007 Å. Diese erzeugen die charakteristische grüne Erscheinung dieses Nebels. Als mögliche Erklärung schlug er ein auf der Erde noch nicht gefundenen Element, das „Nebulium", vor. Erst 1927 identifizierte Ira S. Bowen die vermeintlichen Nebulium-Linien als verbotene Linien des doppelt ionisierten Sauerstoffs. Diese verbotenen Linien können nur bei der sehr geringen Dichte von Gasnebeln (vergleichbar einem irdischen Hochvakuum) entstehen.

[107] qudev.phys.ethz.ch/content/science/BuchPhysikIV/PhysikIVch15.html

[108] Ein interessantes Detail zu verbotenen Übergängen ist in de.wikipedia.org/wiki/Nebulium berichtet. Man fand in der Astronomie Spektrallinien, die man von der Erde nicht kannte. In manchem Molekülwolken sind Stöße zwischen Molekülen so selten, dass bestimmte, ebenfalls sehr seltene (will sagen: sehr schwach erlaubte) Übergänge der Stoßabregung zuvorkommen können.

oft solvatochrom, will sagen: Die Farbe des Moleküls in Lösung hängt von der Polarität des Lösungsmittels ab.

**Kasten 11.2**: Raman Spektroskopie
Neben der IR-Spektroskopie ist die Raman-Spektroskopie eine zweite wichtige Schwingungsspektroskopie. Das Prinzip – eine inelastische Lichtstreuung – ist in der Abbildung illustriert. In den beiden Spektroskopie-Formen gelten verschiedene Auswahlregeln. Schwingungsmoden sind IR-aktiv bzw. Raman-aktiv, wenn das Dipolmoment bzw. die Polarisierbarkeit sich während der Schwingung ändert. Für zentrosymmetrische Moleküle sind Moden entweder IR-aktiv oder Raman sein, aktiv nicht beides. Raman-Spektroskopie benötigt einen leistungsstarken Laser und gute Detektoren, denn der Effekt per se ist nicht sehr stark. Insbesondere kann ein Raman-Spektrum leicht durch Fluoreszenz (auch von Verunreinigungen oder von Fenstern) überdeckt werden. Raman-Spektroskopie ist an wässrigen Proben möglich. (Wasser ist weitgehend undurchlässig für IR-Strahlung.) Raman-Spektroskopie kann bildgebend erfolgen. Dies geschieht, in dem man den Laserfokus in einer rasternde Bewegung über die Probe führt.




- Der Übergang 3 ← 1 im Kastenpotential hat zwar kein Übergangsdipolmoment, aber er hat ein Übergangs-Quadrupolmoment. Als Quadrupol-Übergang ist dieser Übergang erlaubt. Quadrupol-Übergänge sind ineffizienter als Dipol-Übergänge, weil das Strahlungsfeld komplizierter ist (Abb. 11.7). Ähnliches gilt für die magnetischen Dipol-Übergange (wichtig in der NMR).
  Dazu gibt es mit Nebulium eine interessante historische Randnotiz (Abb. 11.8). Die Ineffizienz von magnetischen Dipol-Übergängen ist dem Laien insofern bekannt, als man die Mensa-Karte nicht aus der Ferne auslesen kann. Die Mensa-Karte enthält eine magnetische Dipol-Antenne (i.w. eine Spule).
- Für die IR-Spektroskopie gilt zunächst $\Delta v = \pm 1$ mit v der Schwingungsquantenzahl. Selbst wenn diese Bedingung erfüllt ist, sind manche Schwingungen nicht IR-aktiv. Dies sind die Schwingungen, mit denen kein oszillierendes Dipolmoment verknüpft ist.
- Eine Auswahlregel bezieht sich stets auf einen Übergang *und* auf eine bestimmte Spektroskopie-Form. Die Auswahlregel sagt aus, welche Linien an die betreffende Anregung ankoppeln. Die Natur der externen Anregung ist in der IR-Spektroskopie (elektrische Dipol-Übergänge) und der Raman-Spektroskopie (Kasten 11.2) verschieden. Eine Schwingung ist Raman-aktiv, wenn sich die Polarisier*barkeit* des Moleküls während der Schwingung ändert. Oft (nicht immer) sind Schwingungsübergänge entweder „Raman-aktiv“ oder „IR-aktiv“.

Merke

- Für Orbitale ist die Ladungsverteilung stationär. Nur eine Überlagerung von verschiedenen Orbitalen führt zu oszillierenden Ladungsverteilungen.

- Wenn die oszillierende Ladungsverteilung mit einem Übergangs-Dipolmoment verknüpft ist, bildet der Übergangs-Zustand eine elektrische Dipol-Antenne. Dann ist der betreffende Übergang „elektrisch-Dipol-erlaubt“.
- $\mu_{TDM}$ ist bisweilen null. Oft hat dieses seinen Grund in einer Symmetrie. Die Linie heißt dann „verboten“. Die betreffenden Regeln führen den Namen „Auswahlregeln“.
- Es gibt auch magnetische Dipolübergänge. Diese sind ineffizienter als die elektrischen Dipolübergänge. Sie werden in der Astronomie beobachtet (wo die Stoßabregung selten ist). Sie spielen in der NMR eine große Rolle.
- Es gilt $\mu_{TDM} = \langle\psi_{final}|\mu|\psi_{ini}\rangle$. Im Unterschied dazu ist das statische Dipolmoment gegeben als $\mu = \langle\psi|\mu|\psi\rangle$

### *11.4 Der Watchdog-Effekt (Quanten-Zeno-Effekt)*

Messungen nehmen bisweilen einen systematischen (statt zufallsbestimmten) Einfluss auf die Entwicklung des System. Dieser Effekt ist verschieden von der unkontrollierten Verschiebung der Phase, welche sich ebenfalls einstellt.

Es befinde sich das Teilchen anfangs im linken Potentialtopf. Solange keine Messung erfolgt, kommt die Ein-Teilchen-Schrödinger-Gleichung zur Anwendung und das Teilchen tunnelt zwischen beiden Töpfen hin und her. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zum Zeitpunkt *t* im anderen (rechten) Topf anzutreffen, $p_R(t)$, ist gegeben als

Glg. 11.17

$$p_R(t) = \left|\left\langle \phi_R \middle| \phi_L(t) \right\rangle\right|^2$$

Mit $\psi_L(t)$ ist die Funktion gemeint, welche als Anfangs-Bedingung die Funktion $\psi_L$ hat. Diese Wellenfunktion bildet den oszillierenden Dipol (Abschnitt 11.2). Auswertung von Glg. 11.17 ergibt

Glg. 11.18

$$\begin{aligned} p_R(t) &= \left|\left\langle \phi_R \middle| \left( \frac{1}{2}\middle|\psi_g\right\rangle \exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right) + \frac{1}{2}\middle|\psi_u\right\rangle \exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right)\right)\right|^2 \\ &= \frac{1}{4}\left|\left\langle \phi_R \middle| \left( \middle|\psi_L + \psi_R\right\rangle \exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right) + \middle|\psi_L - \psi_R\right\rangle \exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right)\right)\right|^2 \end{aligned}$$

$\Delta\omega$ ist die Frequenz der Oszillation. $\omega_0$ ist die Frequenz von $\phi_L$ und $\phi_R$. Wir benutzen $\langle\phi_R|\phi_R\rangle \approx 1$ und $\langle\phi_R|\phi_L\rangle > \approx 0$:

Glg. 11.19

$$p_R(t) \approx \frac{1}{4}\left|\langle\phi_R|\left(|\psi_R\rangle\exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega_0-\frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right)-|\psi_R\rangle\exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega_0+\frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right)\right)\right|^2$$

$$= \frac{1}{4}\left|\exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega_0-\frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right)-\exp\left(-\mathrm{i}\left(\omega_0+\frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right)\right|^2$$

$$= \frac{1}{4}\left|\exp\left(-\mathrm{i}\omega_0 t\right)\left(\exp\left(-\mathrm{i}\frac{\Delta\omega}{2}t\right)-\exp\left(\mathrm{i}\frac{\Delta\omega}{2}t\right)\right)\right|^2$$

$$= \frac{1}{4}\left|2\mathrm{i}\sin\left(\frac{\Delta\omega}{2}t\right)\right|^2 = \sin^2\left(\frac{\Delta\omega}{2}t\right)$$

Wir beschränken uns im Folgenden auf kleine Zeiten $t^* << \Delta\omega^{-1}$. Für $t < t^*$ könnten wir den Sinus in Glg. 11.18 entwickeln als

Glg. 11.20

$$p_R(t) \approx \left(\frac{\Delta\omega}{2}t\right)^2$$

Wir verändern den Prozess nun dahingehend, dass wir zwischen $t = 0$ und $t = t^*$ die Position des Teilchens $N$ mal messen. Sei der zeitliche Abstand zwischen den Messungen stets gleich und gegeben durch $\tau = t^*/N$. Jede Messung kann grundsätzlich zwei Ergebnisse haben, nämlich „L“ (im linken Potentialtopf) oder „R“ (im rechten Potentialtopf). Die Wahrscheinlichkeiten $p_R(\tau)$ ist gegeben als $(\Delta\omega\tau/2)^2$. Jede Messung setzt die Uhr zurück. Sei die Tunnelwahrscheinlichkeit so klein, dass nach dem Zurücksetzen der Uhr immer noch fast alle Mitglieder des Ensembles links sind. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen nach der zweiten Messung (zur Zeit $t = 2\tau$) rechts vorzufinden, $p_R(2\tau)$, gerade doppelt so groß, wie die Wahrscheinlichkeit nach einer einzelnen Messung:

Glg. 11.21

$$p_R(2\tau) \approx 2\left(\frac{\Delta\omega}{2}\tau\right)^2$$

Achtung: Die Wahrscheinlichkeit hat sich verdoppelt, nicht vervierfacht, wie dies gemäß der Ein-Teilchen-Schrödinger-Gleichung zu erwarten gewesen wäre. Wenn zum Beispiel 10 000 Partikel untersucht werden und nach einer Mikrosekunde 1 Partikel getunnelt ist, wird für alle anderen 9 999 Partikel die Uhr zurückgesetzt, denn diese wurden ja auch vermessen. Nach einer weiteren Mikrosekunde wird – im Mittel – wieder ein Partikel tunneln. Wenn die Partikel nicht durch eine Messung gestört worden wären, wären in den ersten zwei Mikrosekunden *vier* Partikel getunnelt. Der Sachverhalt ist in Abb. 11.9 illustriert. Erstens wird aus dem quadratischen Anstieg der Wahrscheinlichkeit ein linearer Anstieg. Zweitens ist die Steigung dieses linearen Anstiegs umso kleiner, je kürzer die Intervalle zwischen den Messungen sind. Im Grenzfall von $\tau \to 0$ findet das Tunneln gar nicht mehr statt.

Dies ist der Watchdog-Effekt. Er führt auch den Namen „Quanten-Zeno-Effekt“. Der Effekt ist alles andere als eine akademische Spielerei. Häufige Messungen (häufige Wechselwirkungen) reduzieren die Häufigkeit des Tunnelns. Für das Ammoniak-Moleküle (allgemeiner: für tertiäre Amine) unterdrücken sie es meist nicht vollständig. Das sieht man daran, dass tertiäre Amine ($NR_3$ wobei die Reste R alle verschieden sind) niemals Enantiomeren-rein vorliegen. Das Tunneln macht aus einem Molekül stets sein Spiegelbild.

In Flüssigkeiten kommt es häufig zu Messungen. Deshalb sind Quanteneffekte von untergeordneter Bedeutung und die Rechenmethode der „Molekulardynamik“ (Abschnitt 17.6) führt oft zum Erfolg. Tunneln kommt aber vor, wie man auch vom Grotthuß-Mechanismus weiß.[109] Selbst wenn es zum Tunneln kommt, wird nach einem Tunnel-Prozess in Flüssigkeiten bald eine Messung das Ergebnis festgestellt und dabei die Phase zufällig verändert. Deswegen bilden sich die symmetrische oder die antisymmetrische Überlagerung nicht aus.[110]

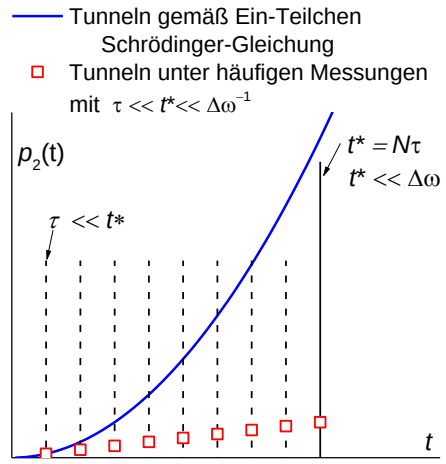



**Abb. 11.9**
Wenn die Position eines Partikels, welches tunneln kann, häufig vermessen wird, sinkt die Wahrscheinlichkeit des Tunnelprozesses.

Ein ähnliches Phänomen tritt auf, wenn Wellenpakte sich in kondensierter Materie bewegen. Normalerweise zerfließen Wellenpakete im Laufe der Zeit. Dies kennt man von Wasserwellen auf einem Teich. Wellenpakete in Materie werden – bedingt durch die vielfachen Wechselwirkungen – häufig vermessen. Nach einer Messungen ist das Teilchen in den allermeisten Fällen ungefähr da, wo vor der Messung die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am höchsten war. Lediglich die Verbreiterung der Wellenfunktion, welche nach dem letzten Stoß eingesetzt hatte, ist nach der Messung zurückgesetzt. So behalten die Wellenpakete in etwa ihre Gestalt und dürfen als klassische Teilchen betrachtet werden. Man spricht in diesem Kontext auch von „Lokalisation“.

Merke

- Häufige Messungen führen zu klassischem Verhalten.
- Weil in der flüssigen Phase Moleküle häufig vermessen werden, lässt sich ihr Verhalten gut klassisch beschreiben.

[109] Die elektrische Leitfähigkeit von Wasser und Eis ist hoch, weil die Protonen, die in H-Brücken eingebunden sind, durch die betreffenden Barrieren tunneln und so zum Ladungstransport beitragen.

[110] Solche symmetrische und die antisymmetrische Überlagerungen kommen bei sehr kalten Gläsern vor. Einzelne Atome oder Atomgruppen tunneln zwischen zwei benachbarten Mulden hin und her. Die sich ergebenden „two-level-systems“ machen sich in der Wärmekapazität der betreffenden Materialien bemerkbar.

## 12 Magnetismus und Spin

### *12.1 Exkurs: Störungsrechnung*

Bisweilen befasst man sich mit einem Hamilton-Operator, welcher einem anderen, einfacheren Hamilton-Operator ähnlich ist. Wir schreiben

Glg. 12.1

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$$

λ ist eine kleine Zahl. Der „Stör-Operator" $\hat{H}_1$ könnte z.B. Effekte eines elektrischen oder magnetischen Feldes erfassen. Die Störung könnte auch durch Nachbarmoleküle oder Nachbar-Atome innerhalb desselben Moleküls hervorgerufen sein. Seien die Orbitale und Energien zum einfacheren Hamilton Operator – meist $\hat{H}_0$ genannt –einfach zu errechnen. Man fragt sich, ob man ausgehend von dieser einfacheren Lösung Aussagen über das kompliziertere System machen kann, ohne ganz von vorne anzufangen. Diese Möglichkeit besteht; das Verfahren heißt Störungsrechnung.

Wir illustrieren das Konzept der Störungsrechnung zunächst an einer iterativen Berechnung von $\sqrt{2}$. Wir kennen die Lösung eines einfacheren Problems, nämlich der Gleichung $x^2 = 1$. Die Gleichung wird durch $x = 1$ gelöst und wir hoffen, dass diese Lösung nahe bei der Lösung der Gleichung $x^2 = 2$ liegt. Wir schreiben

Glg. 12.2

$$(1+\varepsilon)^2 = 2$$

und vermuten die Relation $\varepsilon < 1$.[111] Wir multiplizieren aus und *linearisieren* die resultierende Gleichung in ε:

Glg. 12.3

$$2 = (1+\varepsilon)^2 = 1 + 2\varepsilon + \varepsilon^2 \approx 1 + 2\varepsilon$$

Die Linearisierung ist der wesentliche Schritt. Die linearisierte Gleichung können wir einfach lösen; wir finden $\varepsilon = 0.5$. Damit schätzen wir $\sqrt{2}$ zu 1.5 ab. Diese Schätzung ist besser als die Ausgangsschätzung ( $\sqrt{2} \approx 1$). Das Verfahren wiederholen wir: Wir schreiben $2 = (1.5 + \varepsilon)^2$. Dieses zweite ε ist natürlich ein anderes als das ε aus der Rechnung in 1. Ordnung. Wir multiplizieren erneut aus, linearisieren, lösen nach ε auf und erhalten eine Approximation 2. Ordnung. Übungsaufgabe: Probieren Sie aus, wie oft Sie dieses Verfahren iterieren müssen, um eine relative Genauigkeit von $10^{-3}$ zu erzielen.

Die Störungsrechnung 1. Ordnung ist auch für quantenmechanische Rechnungen recht einfach. Sie ist besonders einfach, solange der ungestörte Operator nicht zu entarteten Zuständen (Abschnitt 4.9) führt. Die Wellenfunktionen und die Eigenwerte entwickeln wir als Reihen in λ:

Glg. 12.4

$$\psi = \psi_0 + \lambda\psi_1 + \lambda^2\psi_2 + \ldots$$
$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \ldots$$

[111] Andernfalls steht die „Konvergenz" der Störungsrechnung hin zur wahren Lösung in Frage.

Achtung: Diese Reihenentwicklung geschieht nur für $\psi$ und $E$, nicht für $\hat{H}$. Wir befassen uns im Folgenden nur mit dem Term $E_1$, also mit der Energie-Verschiebung erster Ordnung. Die Änderungen der Orbitale (quantifiziert durch $\psi_1$) spielt z.B. im Rahmen von induzierten Dipolmomenten eine Rolle.

Ausgehend von Glg. 12.4 lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Glg. 12.5

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1\right)\left(\psi_0 + \lambda\psi_1 + ...\right) = \left(E_0 + \lambda E_1 + ...\right)\left(\psi_0 + \lambda\psi_1 + ...\right)$$

Achtung: $\psi_0$ ist hier die Lösung 0-ter Ordnung, nicht ein Faktor zur Normierung wie in Glg. 4.7.

Der Parameter $\lambda$ soll nun variabel sein und Glg. 12.5 soll für alle (kleinen) $\lambda$ gelten. (Warum man das fordern sollte, ist nicht trivial.) Dann muss Glg. 12.5 für alle Potenzen von $\lambda$ einzeln gelten. Für die 0-te Ordnung finden wir

Glg. 12.6

$$\hat{H}_0\psi_0 = E_0\psi_0$$

Dies Ergebnis ist nicht überraschend. Es war schließlich der Ausgangspunkt der Überlegungen. Für die erste Ordnung finden wir

Glg. 12.7

$$\hat{H}_0\lambda\psi_1 + \lambda\hat{H}_1\psi_0 = E_0\lambda\psi_1 + \lambda E_1\psi_0$$

Wir teilen durch $\lambda$ und bilden das innere Produkt mit $\psi_0$:

Glg. 12.8

$$\langle\psi_0|\hat{H}_0|\psi_1\rangle + \langle\psi_0|\hat{H}_1|\psi_0\rangle = E_0\langle\psi_0|\psi_1\rangle + E_1\langle\psi_0|\psi_0\rangle$$

Im nächsten Schritt nutzen wir aus, dass $\hat{H}_0$ ein selbstadjungierter Operator ist:

Glg. 12.9

$$\langle\psi_0|\hat{H}_0|\psi_1\rangle = \langle\psi_1|\hat{H}_0|\psi_0\rangle^* = E_0\langle\psi_1|\psi_0\rangle^* = E_0\langle\psi_0|\psi_1\rangle$$

Es wurde Glg. 19.33 benutzt. Die jeweils ersten Terme auf den beiden Seiten in Glg. 12.8 heben sich damit auf. Wenn wir jetzt noch benutzen, dass $\psi_0$ normiert ist, finden wir

Glg. 12.10

$$E_1 = \langle\psi_0|\hat{H}_1|\psi_0\rangle$$

Man braucht also die Orbitale nicht neu berechnen. Die Energieverschiebung erhält man, indem man den Stör-Operator auf die Orbitale anwendet, die aus der Rechnung 0-ter Ordnung schon bekannt sind.

Ein Beispiel: Sei gegeben ein Molekül mit bekannten Orbitalen, welches einem externen elektrischen Feld $E_{ex}$ ausgesetzt ist. Sei der Störoperator gegeben als

Glg. 12.11

$$\hat{H}_1 = \hat{V}_{el} \approx -e\hat{V}_{el,0} - eE_{ex}\hat{x}$$

Das Subskript *el* bezeichnet das elektrische Potential. Im zweiten Schritt wurde angenommen, das die Potentialverteilung lokal durch ein homogenes elektrisches Feld entlang *x* (gegeben als $E_x$, Feldrichtung von + nach –) bestimmt ist. Wenn das Feld schwach genug ist, können wir die Energie-Verschiebung durch das externe elektrische Feld in erster Ordnung approximieren als

Glg. 12.12

$$\begin{aligned} E_1 &\approx \langle \psi_0 | -eV_{el,0} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | -eE_{ex}x | \psi_0 \rangle \\ &\approx \langle \psi_0 | -eV_{el,0} | \psi_0 \rangle - E_{ex} \langle \psi_0 | -ex | \psi_0 \rangle \\ &\approx -eV_{el,0} + \vec{E}_{ex} \cdot \vec{\mu}_{perm} \end{aligned}$$

In der letzten Zeile wurde die Normierung benutzt und das statische Dipolmoment eingeführt. Achtung: Für Moleküle muss das Dipolmoment als Summe über alle Orbitale ausgerechnet werden. *x* ist dann der Abstand zum Ladungs-Schwerpunkt. Nochmals die Formel für die quantenmechanische Berechnung des Dipolmoments:

Glg. 12.13

$$\langle \vec{\mu}_{perm} \rangle \approx \sum_i \langle \psi_i | -e(\vec{r} - \vec{r}_{CC}) | \psi_i \rangle$$

Der Index *i* läuft über alle Ladungen. Das Subskript *CC* bezeichnet den Ladungs-Schwerpunkt („center of charge").

*Wenn* das zu untersuchende Molekül (Orbital) ein Dipolmoment mit einer festen Orientierung im Raum hat, ändert sich die Energie des Partikels im elektrischen Feld gemäß der Formel $E_1 = -\vec{\mu}\,\vec{E}_{ext}$. Falls das Molekül kein permanentes Dipolmoment hat, gibt es auch keine Energieverschiebung proportional zu $E_{ex}$. Eine Energieverschiebung im elektrischen Feld führt den Namen Stark-Effekt. Für Moleküle ohne permanentes Dipolmoment gibt es also keinen linearen Stark-Effekt.[112] Es gibt aber einen quadratischen Stark-Effekt, also eine Energieverschiebung proportional zu $E_{ex}^2$. Dieser rührt daher, dass das elektrische Feld ein Dipolmoment in dem Molekül *induziert*. Der Quotient aus induziertem Dipolmoment und externem Feld ist die *Polarisierbarkeit*. Wir könnten (auf etwa einer Seite) auch das induzierte Dipolmoment mithilfe der Störungsrechnung vorhersagen. Wir müssten die Größe $\psi_1$ aus Glg. 12.5 errechnen. Das wäre kein Hexenwerk, aber wir tun es nicht. Das induzierte Dipolmoment wechselwirkt wiederum mit dem externen Feld und senkt so die Energie des Moleküls. Weil das elektrische Feld zweimal eingeht, ist der Effekt quadratisch in $E_{ex}$.

Eine Randbemerkung: Für *magnetische* Felder *gibt* es eine Verschiebung der Energie proportional zur magnetischen Feldstärke. Es handelt sich um den linearen Zeeman-Effekt. Er wird im Umfeld von Glg. 12.16 besprochen.

Merke

– Wenn ein Ausgangszustand $\psi_0$ nicht entartet ist, ist die durch einen Stör-Operator $\hat{H}_1$ hervorgerufene Verschiebung der Energie gegeben als $E^1 = \langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle$.

[112] Eine Ausnahme ist das H-Atom. Das Wasserstoff-Atom *hat* einen linearen Stark-Effekt. Hier sind das 2s- und das 2p-Orbital entartet. Beide Orbitale einzeln haben kein permanentes Dipolmoment, aber man kann die Orbitale so überlagern, dass sich ein Dipolmoment ergibt. Diese kohärente Überlagerung zeigt einen linearen Stark-Effekt.

*12.2 Magnetische Dipole und der Zeeman-Effekt*

Der Name „*magnetische Quantenzahl*“ begründet sich darin, dass der starre Rotator dann, wenn es sich um ein Elektron und ein Proton handelt (wenn die beiden Partner Ladungen tragen), einen Kreisstrom erzeugt. Kreisströme erzeugen magnetische Dipole. Das Dipolmoment kann man klassisch ausrechnen. Dass sich das klassische Ergebnis auf die QM überträgt, beweisen wir nicht. Für einen Kreisstrom ist das magnetische Moment das Produkt aus Strom und eingeschlossener Fläche:

Glg. 12.14

$$\mu_{mag} = \left(\frac{-e\omega}{2\pi}\right)\pi r_0^2 = -\frac{e}{2\mu} I\omega = -\frac{e}{2\mu} L_z = -\gamma L_z$$

Im zweiten Schritt wurde benutzt, dass das Massenträgheitsmoment des starren Rotators gegeben ist als $\mu r_0^2$. Der Faktor $\gamma = e/(2\mu)$ ist das *gyromagnetische Verhältnis*.[113] Das gyromagnetische Verhältnis ist für alle magnetischen Effekte von Bedeutung. Dazu gehören der *Zeeman-Effekt*,[114] die Kernspin-Resonanz und die Spin-Bahn-Kopplung. Die Effekte von Magnetfeldern werden normalerweise im Rahmen einer Störungsrechnung behandelt.[115] Der betreffende Störoperator ist[116]

Glg. 12.15

$$\hat{H}_{mag} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{H} = -\gamma \hat{\vec{L}} \cdot \vec{H}$$

Glg. 12.10 angewandt auf diesen Stör-Operators und die Funktion $\Phi_m$ führt zu

Glg. 12.16

$$\Delta E_{mag} = \gamma H \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-\mathrm{i}m\phi) \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial\phi} \exp(\mathrm{i}m\phi)\, \mathrm{d}\phi = -\gamma H \hbar m$$

In Abschnitt 12.1 war berichtet worden, dass der lineare Stark Effekt (ein lineare Abhängigkeit des Energie-Eigenwerts vom elektrischen Feld) für die meisten Moleküle verschwindet. In erster Ordnung Störungsrechnung ändert sich die Energie eines Moleküls in einem elektrischen Feld *E* nicht. Das elektrische Feld induziert einen elektrischen Dipol. Wenn sich dieser im elektrischen Feld ausrichtet, sinkt die Energie, aber dieser Effekt ist quadratisch in *E*. Es *gibt* aber oft einen linearen Zeeman-Effekt, will sagen, eine lineare Abhängigkeit des Energie-Eigenwerts vom magnetischen Feld.

Der Zeeman-Effekt ist immer dann hilfreich, wenn man sich schwer tut, Spektren zu verstehen. Man legt ein Magnetfeld an und wertet die Verschiebungen aus – wobei … die Verschiebungen immer die Differenz zweier Zeeman-Effekte (auf dem Ausgangs- und dem Endzustand) wiederspiegeln. Diese Angelegenheiten können schnell ganz erfrischend unübersichtlich werden.

---

[113] Bisweilen spricht man auch – genauer – vom magnetogyrischen Verhältnis.

[114] Wir besprechen hier nur den „normalen“ Zeeman-Effekt. Der „anomale Zeeman Effekt“ tritt auf, wenn Spins im Spiel sind, letzteres eher die Regel als die Ausnahme.

[115] Diese Rechnung verlangt, dass die Effekte des Magnetfelds in der Tat klein sind. Auf Neutronensternen sind die Magnetfelder so stark, dass man nicht störungstheoretisch vorgehen darf. Man muss die Schrödinger-Gleichung von Anfang an neu lösen … und findet, dass die Atome die Gestalt von Zigarren haben (statt Kugeln).

[116] Für das elektrische Feld wurde ein Stör-Term von der Form $-\mu \cdot E$ aus einem allgemeineren Störoperator, welcher auf dem elektrischen Potential aufbaut, hergeleitet. Auch für das magnetische Feld gibt es einen solchen allgemeineren Störoperator. Dieser Operator und die Herleitung von Glg. 12.15 wird z.B. besprochen in Kapitel 7.3 von Schwabl: Quantenmechanik, Springer 2007.

Wenn man Licht aus den Sonnenflecken spektroskopiert, finden man Verschiebungen, die man als Konsequenzen des Zeeman-Effekts deuten kann. Daraus schließt man, dass die Sonnenflecken Stellen sind, an denen Bündel von starken Magnetfeldern an die Sonnenoberfläche treten. Die Sonne ist ein „Dynamo", so wie die Erde auch (deshalb das Erdmagnetfeld). Bei der Erde tritt aber eine Bündelung des internen Magnetfelds in Röhren nicht auf. Die Sonnenflecken sind dunkler als der Rest der Sonne (aus Gründen, die nicht schnell erklärt sind).

Eine Randbemerkung: Magnetische Effekte sind in der Chemie in der Regel schwächer als elektrische Effekte. Z.B. bewirken sie in Form der Spin-Bahn-Kopplung die *Fein*struktur in den Atomspektren (nur eine Feinstruktur). Etwas verkürzt gesagt, sind magnetische Effekte schwach, weil Elektronen sich wesentlich langsamer bewegen als das Licht (Abschnitt 19.2).

Merke

- Wellenfunktionen von geladenen Teilchen mit nicht-verschwindendem Drehimpuls stellen kleine magnetische Dipole dar. Im magnetischen Feld verschieben sich den Energie-Eigenwerte linear mit dem Feld $H$. Dies ist der Zeeman-Effekt.

### *12.3 Spin*

Nach allem, was wir wissen, sind Elektronen Punkt-Teilchen. Ein endlicher Radius eines Elektrons ist nie gemessen worden. (Für das Proton *gibt* es diesen endlichen Radius. Er ist etwa $10^{-15}$ m.) Man könnte vermuten, dass punktförmige Teilchen nicht in der Lage seien, sich zu drehen. Schließlich kann man einem Punkt keine Orientierung im Raum zuweisen. Man findet aber experimentell,[117] dass Elektronen kleine magnetische Dipole sind. Deshalb müssen Sie auch einen Drehimpuls haben. Ein magnetisches Dipolmoment schreibt man normalerweise einem Kreisstrom zu. Z.B. ist mit der Bahnbewegung von Elektronen um einen Atomkern ein magnetisches Dipolmoment verbunden. Deshalb heißt die zugehörige Quantenzahl „magnetische Quantenzahl". Auch für das Proton ist aufgrund der endlichen Ausdehnung ein endlicher Drehimpuls und ein endliches magnetisches Moment (wie es ja beobachtet wird und in der Kernspin-Resonanz genutzt wird) plausibel. Dass auch das Elektron einen Drehimpuls und ein magnetisches Dipolmoment hat, muss man als experimentelles Ergebnis akzeptieren.[118] Der Sachverhalt wird auf theoretischer Ebene im Rahmen der relativistischen Quantenmechanik erklärt. Die relativistische Quantenmechanik sagt auch vorher, dass der Spin halbzahlig ist.

Weil der Spin mit einem magnetischen (statt einem elektrischen) Dipol verknüpft ist,[119] ist sein Einfluss auf die Energie der betreffenden Elektronen relativ gering. Magnetische Wechselwirkungen sind in der Regel schwächer als elektrische Wechselwirkungen. Wenn dieser Einfluss in der Tat vernachlässigbar ist (wenn die „Spin-Bahn-Kopplung" vernachlässigbar ist), faktorisiert die Gesamtwellenfunktion in einem Raumanteil und einen Spin-Anteil. Man kann dann den Spin separat von den räumlichen Orbitalen behandeln. Das tun wir im Folgenden.

---

[117] Man sieht am sogenannten anomalen Zeeman-Effekt (der viel häufiger ist als der normale Zeeman-Effekt). Bei der Besprechung des Zeeman-Effekts in Abschnitt 12.2 wurde der Spin nicht berücksichtig.

[118] Es handelt sich um das berühmte Stern-Gerlach-Experiment. Das Stern-Gerlach-Experiment wurde seinerzeit mit Silber-Atomen durchgeführt. Für Silber ist der Gesamt-Drehimpuls $\hbar/2$. Er ist gleich dem Drehimpuls des 5s Elektrons. Alle anderen Drehimpulse addieren sich zu null. In einem inhomogenen Magnetfeld teilte sich der Atom-Strahl in *zwei* Teilstrahlen. Dies überraschte, denn es impliziert, dass die Drehimpuls-Entartung gleich zwei ist. Das kann man nur mit halbzahligem Spin erklären ($2 = 2 \cdot 1/2 + 1$).

[119] Der Spin ist *nicht* mit einem *elektrischen* Dipolmoment verknüpft. Die sogenannten „Supersymmetrie" – eine Theorie, welche die dunkle Materie erklären soll – sagt ein elektrisches Dipolmoment des Elektrons voraus. Deshalb wird intensiv nach einem solchen elektrischen Dipolmoment gesucht. Die derzeitige Obergrenze ist $4 \cdot 10^{-30}$ $e$ cm.

Alles, was wir bisher über die QM gesagt haben, bezog sich auf den Raumanteil. Wenn man sich auf Ein-Elektronen-Systeme beschränkt, lebt die QM des Spins gewissermaßen neben der QM des Raumanteils. In Abwesenheit von Magnetfeldern ist der Hamilton-Operator des Spins trivial. Alle Spins haben die gleiche Energie. Wenn damit alles Wichtige zum Spin gesagt wäre, wäre der Spin eine unbedeutende Fußnote in der QM. Gleichwohl ist der Spin auch in Abwesenheit von externen Magnetfeldern wichtig. Dies hat verschiedene Gründe:

- Auf Effekte, die mit der Austausch-Wechselwirkung zusammen hängen, gehen wir in Abschnitt 9 ein.
- In lokalen Magnetfeldern (z.B. hervorgerufen durch Nachbar-Spins oder die umgebenden Elektronen) ist der Spin-Hamilton-Operator nicht strikt null. Die Spins, die antiparallel zum Magnetfeld stehen, haben eine geringere Energie, als die, die parallel stehen (Abb. 12.1). Der Energie-Unterschied kann spektroskopisch sichtbar gemacht werden. Man lernt mit dieser Spektroskopie (mit der „electron paramagnetic resonance“, EPR) etwas über die betreffenden Moleküle.
- Auch für den Kernspin hängt der Energie-Unterschied zwischen beiden Einstellungen schwach (aber gut messbar) von der elektronischen Umgebung ab. Deshalb ist die Kernspin-Resonanz (nuclear magnetic resonance, NMR) als diagnostisches Instrument in der Chemie so wichtig.
- Der Spin hat eine konzeptionelle Bedeutung für den Formalismus der QM. Bisher war ein Zustand (zum Beilspiel $|n\rangle$ unterhalb Gleichung Glg. 4.31) stets eine komplexe Funktion im Raum. Der Hilbert-Raum-Formalismus, ist für die Behandlung dieser Funktionen zwar hilfreich, aber man könnte auch ohne ihn auskommen. Dann wären die Orbitale einfach Lösungen einer PDE (Lösungen der Schrödinger-Gleichung).
  Für den Spin lebt der Hilbert-Raum-Formalismus losgelöst von einer PDE. Der Spin-Hamilton-Operator ist ein linearer Operator in einem 2D-Hilbert-Raum, welcher von $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ aufgespannt wird. Der Hamilton-Operator ist eine Matrix in diesem Raum.[120] (Für den Ortsraum ist die betreffende Matrix die Koordinaten-Darstellung eines Operators, der auch anders beschrieben werden kann.)
  Weil der Spin-Hilbert-Raum zweidimensional ist und weil die Wechselwirkungen übersichtlich sind, werden grundlegende Experimente zur QM gerne an Spin-Systemen durchgeführt. Schrödingers Katze ist in diesem Zusammenhang ein Spin, der sich gleichzeitig im $|\uparrow\rangle$- und im $|\downarrow\rangle$-Zustand aufhält (der eine kohärente Überlagerung von $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ ist).

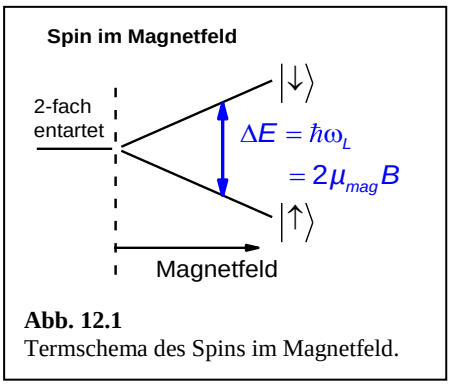



**Abb. 12.1**
Termschema des Spins im Magnetfeld.

Wir betrachten im Folgenden einzelne, isolierte Spins. Weiterhin gehen wir davon aus, dass der Spin keinen Einfluss auf den Ortsanteil der Wellenfunktion habe (dass die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigbar sei). Für diesen Fall faktorisiert die Wellenfunktion gemäß:

Glg. 12.17

$$|\psi\rangle = |\psi_{Raum}\rangle|\sigma\rangle$$

Der Raum-Anteil $|\psi_{Raum}\rangle$ interessiert im Augenblick nicht. Man könnte vermuten, dass der Spin ein Vektor in einem drei-dimensionalen Vektor-Raum sei, denn der Spin kann in drei verschiedene Raumrichtungen zeigen. Der Spin-Anteil $|\sigma\rangle$ ist aber ein Vektor in einem *zwei*dimensionalen Vektor-Raum. Als Basis kann man zum Beispiel die Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ wählen. Die Pfeile sollen andeuten, dass die *z*-Komponente

[120] Achtung: Die Matrix muss transformiert werden, wenn man die Basis-Zustände wechselt.

des Spins $\sigma_z = 1/2\ \hbar$ oder $\sigma_z = -1/2\ \hbar$ ist. In dieser Basis sind die Koordinaten-Darstellungen der Eigenzustände zum $\sigma_z$-Operator (1,0) und (0,1). Die Operatoren zu den drei Komponenten des Spins sind

Glg. 12.18

$$\hat{\sigma}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{bmatrix}$$

Diese drei Matrizen bilden zusammen mit der Einheitsmatrix die „Pauli-Matrizen".

Wie für andere Drehimpulse auch, kann können nur der $\sigma_z$-Operator und der $\sigma^2$-Operator simultan diagonalisiert werden. Der $\sigma^2$-Operator ist

Glg. 12.19

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Die Eigenwerte gegeben sind für beide Einstellungen $s(s + 1) = 3/4$. (Verwechseln Sie nicht die Quantenzahl $s$ mit der Quantenzahl $s_z$. Die letztere kann die Werte +1/2 und −1/2 annehmen.) In Abwesenheit eines Magnetfelds ist die Entartungsgrad gegeben als $2s + 1 = 2$. In dieser Hinsicht verhält sich der Spin so wie der Bahn-Drehimpuls.

Zur Terminologie: Für Elektronen wird oft von der Quantenzahl „s" gesprochen, wenn eigentlich die Quantenzahl $s_z$ gemeint ist. Man sagt $s = \pm 1/2$. Genaugenommen sind $s \equiv 1/2$ und $s_z = \pm 1/2$.

Ein Übergang zwischen den beiden Spin-Zuständen des Elektrons wird im Rahmen der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie, auch ESR-Spektroskopie, EPR dann für electron paramagnetic resonance) untersucht. Im Unterschied zum Bahndrehimpuls ist hier das gyromagnetische Verhältnis gegeben als

Glg. 12.20

$$\mu_{mag} = \gamma L_z, \qquad \gamma = g\frac{e}{2m_e}$$

$m_e$ ist hier die Masse des Elektrons (nicht die reduzierte Masse, wie beim Bahndrehimpuls). $g$ (der „g-Faktor") ist ein Zahlenfaktor mit dem Wert $g = 2.002319304361$. Der g-Faktor des Elektrons ist eine der bestvermessensten Größen der Physik. Die Theorie – entstammend der Quantenelektrodynamik, QED – und das Experiment stimmen überein. Die Größe $e\hbar(2m_e)$ führt den Namen „Bohr'sches Magneton". Das Bohr'sches Magneton hat die physikalischen Dimension eines magnetischen Dipolmoments.

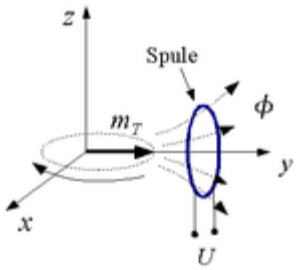



**Abb. 12.2**
Vor einem FT-NMR Experiments steht die Magnetisierung vertikal und antiparallel zum Magnetfeld. Dies ist der (1,0)-Zustand. Zu Beginn der Messung wird durch einen „π/2-Puls" eine kohärente Überlagerung von (1,0)-Zustand und (0,1)-Zustand erzeugt. Dieser Zustand ist „transversal magnetisiert." Die Magnetisierung rotiert um die z-Achse und sendet dabei eine elektromagnetische Welle aus.
In der Abbildung sind *x* und *y* gegenüber dem Text vertauscht.
*de.wikipedia.org /wiki/Magnetresonanztomographie*

Noch wichtiger als die Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie ist die NMR-Spektroskopie. In der NMR wird $m_e$ ersetzt durch die Masse des betreffenden Kerns (z.B. die Protonenmasse). Der g-Faktor ist für jeden Kern anders. Für das Proton gilt z.B. $g_p = 5.59$.

Beim Spin sind kohärente Überlagerungen von $|\uparrow>$ und $|\downarrow>$ wichtiger als beim Bahndrehimpuls. Insbesondere der Zustand $(|\uparrow> + |\downarrow>)/2^{1/2}$ spielt in der Kernspin-Resonanz eine herausragende Rolle. In Koordinatenform heißt dieser Zustand $(1,1)/2^{1/2}$. Man spricht den Normierungskonstante $1/2^{1/2}$ oft nicht mit; man redet vom „(1,1)-Zustand". Der (1,1)-Zustand ist der Ausgangszustand der „Fourier-Transform NMR" (FT-NMR). Praktisch alle NMR-Messungen laufen heute als FT-NMR Experimente ab.

Der (1,1)-Zustand ist offensichtlich nicht der Eigenzustand zum $\sigma_z$-Operator. Interessanterweise *ist* er Eigenzustand zum $\sigma_x$-Operator. (Zeigen Sie dies als Übungsaufgabe.) Man spricht in diesem Zusammenhang von „transversaler Magnetisierung".

Betrachte einen Spin in einem Magnetfeld. Die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment und dem Magnetfeld führt dazu, dass die beiden Spin-Orientierungen unterschiedliche Energie haben. Sei $|\uparrow>$ der tieferliegende Zustand. Wir identifizieren den Energie-Nullpunkt mit dessen Energie. Der Zustand $|\downarrow>$ hat relativ zu diesem Zustand die Energie $\Delta\varepsilon = \hbar\omega_L$ mit $\omega_L$ der Larmor-Frequenz. $\omega_L$ ist im Wesentlichen proportional zum Magnetfeld. Die Proportionalitätskonstante hängt (schwach, aber gut messbar) von der chemischen Umgebung des betreffenden Spins ab.[121] Für die meisten Kern-Spins und für Magnetfelder, wie sie heutzutage eingesetzt werden (einige Tesla), liegt die Larmor-Frequenz im MHz-Bereich.

Betrachte einen Spin im Grundzustand ($|\downarrow>$). Aus diesem Spin wird durch Einstrahlen eines sogenannten „$\pi/2$-Pulses" ein Eigenzustand zum $\sigma_x$-Operator (ein (1,1)-Zustand). Der $\pi/2$-Puls ist eine Radio-Welle mit einer bestimmten Intensität und Dauer. Man sagt, der $\pi/2$-Puls „dreht die magnetische Polarisation um 90°". Die Drehachse ist *y*-Achse. Danach zeigt die Polarisation in Richtung $+x$. Weil wir den Grundzustand mit dem $|\downarrow>$-Zustand identifiziert hatten, bleibt dessen Phase zeitlich konstant. Die Frequenz des angeregten Zustands (des $|\uparrow>$-Zustands) ist $\omega_L$. Deshalb haben die beiden Teilkomponenten eines Zustands, der zum Zeitpunkt $t = 0$ der (1,1) Zustand war, nach kurzer Zeit eine Phasenverschiebung relativ zueinander.[122] In Koordinatenform ist der Spin gegeben durch $(\exp(i\omega_L t),1)$. Wenn die Phasenverschiebung einen Wert von 90° erreicht hat, ist aus dem (1,1)-Zustand der (i,1)-Zustand geworden. Aus dem Eigenzustand zu $\hat{\sigma_x}$ ist ein Eigenzustand zu $\sigma_y$ geworden. (Übungsaufgabe: Überzeugen Sie sich, dass (i,1) Eigenzustand zu $\sigma_y$ ist. Der Eigenwert ist $-\hbar/2$.) Wenig später wird der Zustand wieder zum Eigenzustand zu $\sigma_x$, aber mit dem Eigenwert −1. (Er wird zum (1,−1)-Zustand.) Der Spin „präzediert" um die vertikale Achse; es handelt sich um einen *rotierenden* magnetischen Dipol. Die Rotationsfrequenz ist die Larmor-Fre-

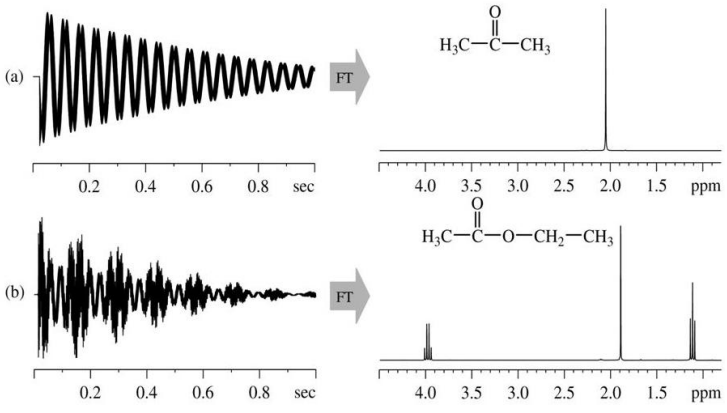



**Abb. 12.3**
Zur Fourier-Transform-NMR
Links: Der „free induction decay (FID). Rechts: Durch Fourier-Transformation erhaltene Spektren (welches man auch durch „continuous wave NMR, CW-NMR, erhalten könnte).
Wenn das Spektrum nur aus einer Linie besteht (oben) ist der FID eine zerfallende Cosinus Funktion. Andernfalls enthält der FID die Schwebungen (die beiden Spektren unten).
*https://slideplayer.com/slide/10871204/, veröffentlicht von Frank Hawkins*

[121] Genau genommen führt die Gegenwart von Elektronen in der Umgebung eines Kernspins dazu, dass das *lokale Magnetfeld* von der chemischen Umgebung abhängt.
[122] Nur diese relative Phase ist messbar.

quenz. Der rotierende Dipol sendet elektromagnetische Strahlung aus, welche von der Antenne des Detektors in einen Wechselstrom umgewandelt wird. Aus der Larmor-Frequenz (der Frequenz der Strahlung) kann der Experimentator auf die chemische Umgebung des betreffenden Spins schließen.

Eine technische Randbemerkung zur Fourier-Transform-NMR (FT-NMR). Grundsätzlich kann man die Information über ein Spektrum sowohl mit Messungen „in der Frequenz-Domäne" (rechts in Abb. 12.3) als auch mit Messungen „in der Zeitdomäne" (links in Abb. 12.3) erhalten. Im ersteren Fall regt man mit einer einzigen Frequenz an und verschiebt diese langsam über den interessierenden Bereich. Im zweiten Fall „stößt man die Probe an" und beobachtet, wie die Magnetisierung präzediert. Auch die Frequenz eines gewöhnlichen Pendels kann durch ein direktes kurzes Anstoßen (Messung der Zeitdomäne) oder durch eine Bestimmung der Resonanzkurve (Messung in der Frequenz-Domäne) analysieren. Die Messung in der Zeit-Domäne ist in der NMR günstiger, weil man dabei den „Multiplex-Vorteil" einfährt. Der Detektor sieht das Signal von allen Frequenzen gleichzeitig. Dann steigt das Signal-Rausch-Verhältnis. Ähnlich geht man in der „FTIR-Spektroskopie" vor. In der IR-Spektroskopie hat man keinen kohärenten Detektor zur Verfügung. Man sieht nicht die Schwingungen der Lichtwelle, sondern nur deren Intensität. Deshalb muss man ein Interferometer aufbauen (Quelle [123], siehe auch Abschnitt 9.3). Im UV-Vis Bereich ist das nicht nötig. Im UV-Vis Bereich hat man rauscharme Detektoren zur Verfügung. Dann ist es einfacher, das Licht mit einem Gitter oder einem Prisma spektral zu zerlegen und das gesamte Spektrum mit einem Photodioden-Array von (z.B.) 1024 separaten Detektoren aufzusammeln (und so ebenfalls den Multiplex-Vorteil zu gewinnen). Dann sieht zwar jeder einzelne Detektor wenig Licht, aber die Rausch-äquivalente Lichtleistung (noise-equivalent power, NEP) der Einzeldetektoren ist noch geringer.

Der Spin im Magnetfeld bildet ein Zwei-Niveau System. Den Energie-Abstand zwischen den Termen kann man über das Magnetfeld abstimmen. Dieses Termschema ist ganz außerordentlich einfach und gerade das ist sein Charme. Es gibt einen gut bevölkerten Zoo von Effekten, die man am liebsten an Spins studiert, eben weil das Termschema so einfach ist.[124,125]

Merke

- Elektronen haben einen Spin und ein magnetisches Dipolmoment. Die Spin-Quantenzahl ist 1/2.
- Bei schwacher Spin-Bahn-Kopplung kann man den Spin-Anteil eines Zustands separat vom Raum-Anteil behandeln. Der Spin-Anteil lebt in einem 2D-Hilbert-Raum.
- In der FT-NMR führt die Überlagerung von (1,0) und (0,1) zum (1,1)-Zustand und damit zu einer „transversalen Magnetisierung". Diese präzediert mit der Larmor-Frequenz um die Achse des Magnetfelds und sendet dabei eine Radio-Welle aus.

[123] de.wikipedia.org/wiki/FTIR-Spektrometer

[124] Ein anderes Zwei-Zustands-System, anhand dessen ebenfalls oft Experimente zu den Grundlangen der QM vorgenommen werden, ist das Licht mit seinen beiden Polarisationen. Auch für die Polarisationen gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Basis des Hilbert-Raums zu wählen (lineare Polarisationen, rechts- und links-zirkulare Polarisation, oder verschiedene elliptische Polarisationen). Licht ist ein dankbarer Diskussionsgegenstand, wenn man sich klar machen will, welche Effekte einfach einer Wellen-Natur zuzuschreiben sind (will sagen: welche bei hellem Licht und bei einzelnen Photonen gleichermaßen auftreten), und welche Effekte auf die QM im engeren Sinne zurückgehen. Die letzteren beobachtet am besten mit einzelnen Photonen. Mehr dazu hier: www.nobel prize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2005/glauber-lecture.pdf

[125] Auch für die Quantencomputer spielen Spin-Systeme eine große Rolle.

## 13 Das Wasserstoff-Atom und das Aufbau Prinzip

### *13.1 Das Wasserstoff-Atom*

Der Text setzt im Folgenden voraus, dass das Wasserstoff-Atom aus anderen Zusammenhängen in den Grundzügen bekannt ist und beleuchtet die Sachverhalte aus der Perspektive der Physikalischen Chemie. Das Interesse des Chemikers am H-Atom liegt eher im Mittelfeld. Atomarer Wasserstoff kommt „naszierend" gelegentlich als Übergangszustand vor. Weiterhin gibt es ihn im interstellaren Medium. Am Wasserstoff-Atom ist alles verstanden, was es zu verstehen gibt. Wir sammeln weiter unten dieses Wissen auf (soweit es für die Chemie von Bedeutung ist). Das Wichtigste am Wasserstoff-Atom ist der Umstand, dass man sich entschlossen hat, die „Elektronenkonfiguration" aller anderen Atome nach den Orbitalen des Wasserstoffs zu benennen. Das ist der Inhalt des Aufbauprinzips.

Teilaspekte der Physik des Wasserstoff-Atoms wurden schon unter „Termschemata" behandelt. Im H-Atom faktorisiert die Wellenfunktion in einen Winkelanteil $Y(\theta,\varphi)$ (die Kugelfunktionen) und einen Radial-Anteil $R(r)$:

Glg. 13.1

$$-\frac{\hbar^2}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right]=\hbar^2 l(l+1)$$
$$=2\mu r^2 E+2\mu r^2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+\hbar^2\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)$$

Nachdem die linke Seite nur von θ und φ abhängt, die rechte Seite aber nur von $r$ abhängt, müssen beide Seiten konstant sein. Diese *Separations-Konstante* wurde $\hbar^2 l(l+1)$ genannt. $\hbar^2\, l(l+1)$ ist auch Eigenwert zum $\hat{L}^2$ Operator ($L$ der Drehimpuls). Die Orbitale zu $l$ = 0, 1, 2 und 3 heißen auch s-, p-, d- und f-Orbitale. Wir setzen die Separations-Konstante ein und erzeugen eine Gleichung für den Radial-Anteil $R(r)$:

Glg. 13.2

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}R-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}R=ER$$

Die Ableitung des zweitens Terms nach $r$ ist das quantenmechanische Analogon zur Zentrifugalkraft. Man fasst die beiden letzten Terme zu einem effektiven Potential zusammen. Für die Schrödinger-Gleichung mit diesem Potential gibt es analytische Lösungen, gegeben als

Glg. 13.3

$$R_{nl}(r)=R_0\,\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)\rho^l\;L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$$

$n$ (der Schalenindex, auch „Hauptquantenzahl") ist eine neue Quantenzahl. $\rho = 2r/(na_0)$ ist ein auf den Bohr-Radius $a_0$ normierter Radius.[126] $L_{n-l-1}^{2l+1}$ sind die „zugeordneten Laguerre Polynome". Es gilt z.B. $L_0^k = 1$ für alle $k$. Mit $L_0^1 = 1$ wird der Radial-Anteil zum 1s-Orbital

[126] Zur Erinnerung: $a_0 = \hbar^2(4\pi\varepsilon_0)/(me^2)$.

Glg. 13.4

$$R_{10}(r) = \sqrt{\frac{4}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

Die 1s-Orbitale sind also einfache Exponentialfunktion in $r$. Für die Energie-Eigenwerte ergibt sich

Glg. 13.5

$$E_n = -\frac{e^4 m_e}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{hcR_H}{n^2}$$

$R_H$ ist die Rydberg-Konstante. $R_H$ ist die Energie des 1s-Elektrons in Einheiten von Wellenzahlen. Der Zahlenwert ist $R_H = 109\,737\,316\ \text{cm}^{-1}$.

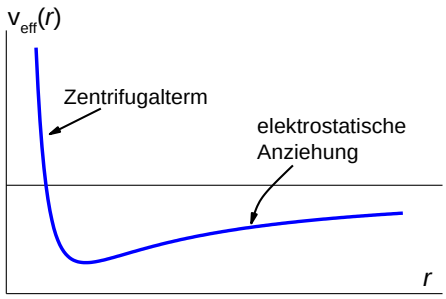



**Abb. 13.1**
Nach der Faktorisierung der Wellenfunktion in Radial- und Winkelanteil bleibt im Radialanteil der Schrödinger-Gleichung ein Term zurück, der proportional zu $1/r^2$ und zum Drehimpuls-Quadrat ist. Dieser Term ist das quantenmechanische Analogon zum Zentrifugal-Potential. Man erhält ein effektives Potential, welches für $l > 0$ am Koordinaten-Ursprung zu positiven Werten divergiert. Die Orbitale rücken deshalb mit steigendem Drehimpuls weiter nach außen.

Es gibt eine Komplikation bei der Benennung der Orbitale. Ausgehend von der Behandlung des Kastenpotentials könnte man versucht sein, die Quantenzahl „$n$“ für die Anzahl der Knoten von $R(r)$ zu halten. Diese Anzahl ist aber $n–l$. Es ist eine Konvention im Spiel. (Beachten Sie den Index $n–l–1$ an den zugeordneten Laguerre-Polynomen.) Man könnte die Funktionen auch nach der Anzahl der Knoten benennen. Sei diese Anzahl $n'$. Dann hätten die Energie-Eigenwerte die Form $-hcR_H/(n' + l)^2$.

Das Coulomb-Potential führt zu unendlich vielen gebundenen Zustände (Zuständen mit $E_n < 0$, wobei „0“ die Energie des Vakuum-Niveaus ist). Hierin unterscheidet sich das Coulomb-Potential von z.B. dem Potential des anharmonischen Oszillators. Es gibt unendlich viele gebundene Zustände, weil sich das Coulomb-Potential nach oben hin so enorm aufweitet. Angeregte Zustände mit $n$ von 100 und größer heißen auch „Rydberg-Zustände“. Diese kann man z.B. im interstellaren Medium spektroskopisch nachweisen. Die größte im Labor erreichte Schalen-Quantenzahl (Hauptquantenzahl) ist $n \approx 500$. Diese Atome haben einen Durchmesser von etwa 25 µm.

Die Energie-Niveaus des H-Atoms sind sehr genau bekannt. Z.B. ist die Frequenz des 1s-2s Übergangs auf 13 Stellen genau vermessen worden.[127] Es gibt eine ganze Reihe von Korrekturen zu Glg. 13.5, unter anderem hervorgerufen durch die Spin-Bahn-Kopplung, Effekte des Kernspins, relativistische Effekte, Effekte der Quantenelektrodynamik und den endlichen Radius des Protons. Wir gehen über diese Korrekturen hinweg.

Eine abschließende Bemerkung zum Wasserstoff-Ion, $H^+$. $H^+$ ist kein Kation wie jedes andere. $H^+$ ist ein Proton und hat damit eine Ausdehnung von $10^{-15}$ m. Im Vergleich zu allen anderen Atomen und Ionen (mit Durchmessern in der Größenordnung von einigen Bohr-Radien, also einigen $10^{-10}$ m) ist dies verschwindend gering. Aus der Sicht des Chemikers hat das $H^+$-Ion (so gut wie) keinen Durchmesser. Trotzdem verhält sich das $H^+$-Ion charakteristisch anders als das Elektron. Das liegt zum einen an seiner Masse. Das $H^+$ ist 1836 mal schweres als das $e^-$ und bewegt sich entsprechend langsam und tunnelt seltener. Weiterhin ist es unterscheidbar vom $e^-$ und nimmt daher nicht an der Antisymmetrisierung der Elektronen-Wellenfunktion teil (Abschnitt 17.3).

[127] Fischer M. et al, Phys. Rev. Lett. 2004, 92, (23), 230802. Diese hochgenaue Messung ist möglich, obwohl der betreffende Übergang Dipol-verboten ist, denn die Auswahl-Regel ist $\Delta l = \pm 1$. Die Einzelheiten sind kompliziert.

Merke

– Für das Coulomb-Potential skalieren die Energie-Niveaus wie $-1/n^2$.

## *13.2 Das Aufbau-Prinzip*

Gemäß dem Aufbauprinzip spielt auch bei Atomen mit mehr als einem Elektron die Wechselwirkung mit dem Kern die dominierende Rolle in dem Sinne, dass man die Orbitale nach den Orbitalen des H-Atoms benennt und sich über die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Elektronen in einem zweiten Schritt Gedanken macht.[128] Die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen bestehen, aber sie lassen das Termschema in den Grundzügen intakt.[129] Die Orbitale werden von unten nach oben mit Elektronen aufgefüllt. Man weist jedem Element eine „Elektronen-Konfiguration" zu. Z.B. ist die Elektronen-Konfiguration des Natriums [Ne] 3s. Die des Broms ist [Ar] $3d^{10}4s^24p^5$. Mit den Buchstaben in Klammern werden die Elektronen-Konfigurationen der gefüllten Schalen abgekürzt. Die Buchstaben bezeichnen die betreffenden Edelgase.

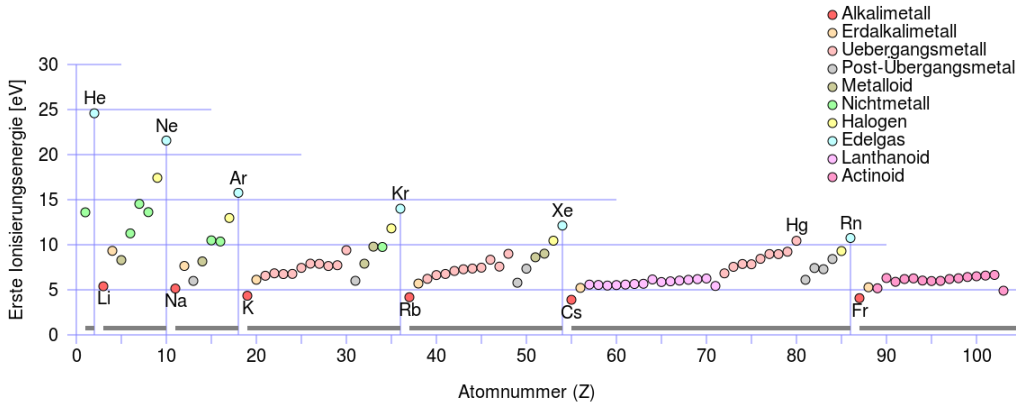



**Abb. 13.2**
Die Ionisierungsenergie als Funktion der Kernladungszahl. Die Ionisierungsenergie ist besonders gering bei Atomen mit nur einem Elektron auf der äußersten Schale.
*de.wikipedia.org/wiki/Ionisierungsenergie*

Die Wechselwirkungen *zwischen* den Elektronen haben eine Reihe von Konsequenzen:

– Die inneren Elektronen *schirmen* die äußeren Elektronen teilweise gegen das elektrische Feld des Kerns *ab*.[130] Die Abschirmung ist besonders effizient, wenn die äußerste Schale mit nur einem Elektron ge-

---

[128] In der Kernphysik gibt es ein solches Aufbau-Prinzip zunächst nicht, denn der Kern seinerseits enthält keinen „Kern des Kerns". Alle Nukleonen wechselwirken mehr oder weniger gleichberechtigt miteinander. Trotzdem gibt es auch in der Kernphysik ein „Schalenmodell", welches bestimmte Sachverhalte erklären kann. Etwas verkürzt ausgedrückt sind diejenigen Kerne, die den Edelgasen entsprechen, weitgehend rund und stabiler als die anderen Kerne. Ihr Gesamt-Dreh-Impuls ist Null (ein Grund für deren relativ geringe Energie).
In der Festkörperphysik *gibt* es ein Analogon zum Aufbau-Prinzip. Man kann die Elektronen als voneinander unabhängig modellieren. Sie bewegen sich aber nicht im Feld eines einzelnen Kerns, sondern in dem Feld, das durch die periodisch angeordneten Ionenrümpfe erzeugt wird. Diese Annahme führt zu den einfachen Versionen der „Bänder-Theorie". Die einfache Bänder-Theorie versagt u.a. bei der Hochtemperatur-Supraleitung. Dort spielen „Korrelationseffekte" zwischen den Elektronen eine große Rolle.

[129] Diese Überlegung leitet bei dem schwersten nachgewiesen Element mit der Ordnungszahl 118, dem Oganesson, spektakulär in die Irre. Formal handelt es sich um eine Edelgas mit der Elektronenkonfiguration [Rn] $7s^27p^6$. Die Rechnungen besagen aber, dass das Verhalten der (Gesamtheit der) Elektronen eher durch eine „Fermi-Flüssigkeit" charakterisiert ist, als durch das Aufbauprinzip. Das liegt unter anderem an starken Wechselwirkungen zwischen den Elektronen (statt einer dominierenden Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern). Auch eine starke Spin-Bahn-Kopplung und relativistische Effekten spielen ein Rolle. Die Polarisierbarkeit dieser Fermi-Flüssigkeit sollte anormal hoch sein. Deshalb sollte Oganesson sollte unter Standard-Bedingungen fest sein.
Für eine experimentelle Bestätigung dieser Vorhersage wird man sich gedulden müssen. Die Lebensdauer (des Kerns) liegt unter einer Millisekunde und man hat bisher nur einige wenige Atome anhand der Zerfallsprodukte nachgewiesen.

[130] Es gibt unter Umständen auch eine schwache abschirmende Wirkung von äußeren Elektronen auf innere Elektronen. Sie dazu Abb. 2.13

füllt ist, weil dann die Anzahl der abschirmenden Elektronen nur um eins kleiner ist als die Kernladungszahl. Deshalb ist die Energie dieses Elektrons relativ hoch; die Ionisationsenergie ist relativ gering.(Abb. 13.2) Auch die Neigung, im Rahmen einer Bindung (metallisch, ionisch, oder kovalent) ein Elektron an Nachbar-Atome abzugeben, ist relativ groß. Bei einer fast gefüllten Schale (wie z.B. beim Fluor) ist die Kernladungszahl deutlich größer als die Anzahl der Rumpfelektronen. Entsprechend hoch ist die Ionisation-Energie. Diese Atome neigen dazu, Elektronen von ihren Nachbarn aufzunehmen. (Eine sehr kleine Abschirmung des Kernfelds am Ort der s-Elektronen durch p-Elektronen wird in Abb. 2.13 beschrieben. Sie ist wichtig in der XPS.)

- Je höher der Drehimpuls, desto geringer ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kern und desto effizienter ist die Abschirmung des Kernfeldes durch die weiter innen liegenden Elektronen. Deshalb steigt die Energie in der Reihenfolge $s \rightarrow p \rightarrow d \rightarrow f$ (Abb. 13.3).
- Der im letzten Spiegelstrich genannte Effekt bewirkt, dass die 4s-Orbitale vor den 3d-Orbitalen aufgefüllt werden. Die 3d-Elektronen liegen weiter innen als die 4s-Elektronen und tragen selten zu bindenden oder antibindenden Molekül-Orbitalen bei. Sie tragen über einen speziellen Mechanismus zu den sogenannten „Komplex-Bindungen“ bei. Die f-Elektronen liegen noch weiter innen. Sie tragen noch weniger zu Bindungen bei.
- Weil d- und f-Elektronen weniger zu Bindungen beitragen als s- und p-Elektronen, sind Atome mit gefüllten s- und p-Orbitalen (die Edelgase) besonders stabil. Moleküle sind besonders stabil, wenn für jedes Atom die Summe der besetzen Valenz-Orbitale (einschließlich der mit dem Nachbar-Atom geteilten Orbitale) 4 ist. Das Letztere ist die „Oktett-Regel“ (Oktett, weil die Orbitale mit je zwei Elektronen besetzt sind).
- Aufgrund der Austausch-Wechselwirkung (Abschnitt 9) sind bei halb-besetzten p-, d- und f-Unterschalen parallele Spins bevorzugt. Dies ist die „Hund‘sche Regel“. Die Hund‘sche Regel ist das atomphysikalische Analogon zur Singulett-Triplett Aufspaltung.
- Weil Drehimpulse zwischen Elektronen hin- und her übertragen werden, sind die Drehimpulse der einzelnen Elektronen keine Erhaltungsgrößen mehr (keine „guten Quantenzahlen“ mehr). Stattdessen ist der Gesamt-Drehimpuls erhalten. Die Addition von Drehimpulsen wird hier nicht behandelt.

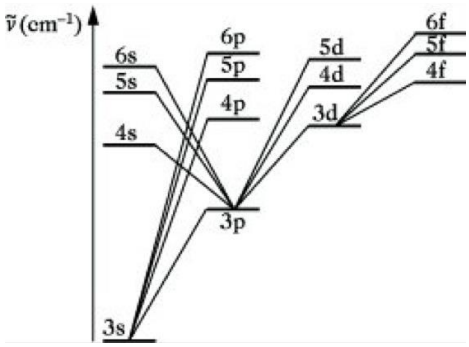



**Abb. 13.3**
Termschema das Natriums. Die Orbitale 3s, 3p und 3d sind aufgrund der Abschirmung durch die Rumpfelektronen nicht zueinander entartet (so wie dies beim H-Atom der Fall ist).
*www.spektrum.de/lexika/ images/chemie/fff213_w.jpg*

Das Aufbau-Prinzip ist natürlich mehr als ein Schema, Elektronenkonfiguration zu benennen. Es begründet das Periodensystem und systematisiert die chemischen Eigenschaften der Elemente.

Merke

- Das Aufbauprinzip begründet die Benennung der Elektronenkonfiguration der Elemente und das Periodensystem. Es macht die chemischen Eigenschaften der Elemente verständlich.
- Die inneren Elektronen schirmen die äußeren Elektronen partiell vom Feld des Kerns ab.
- Die Abschirmung hebt für alle Atome außer dem Wasserstoff die *l*-Entartung auf.
- Weil die d-Orbitale weiter innen liegen als die bereits besetzten s-Orbitale der nächst-höheren Schale, tragen sie wenig zu Bindungen bei. Eine analoge Aussage gilt für f-Orbitale.

## 14 Spin-Bahn-Kopplung und Feinstruktur

Dass zwei Körper, die beide um einen Zentralkörper kreisen, Drehimpuls zwischen einander übertragen können, kennt man von Venus und Erde.[131] Im Zusammenhang mit dem Aufbauprinzip (letzter Spiegelstrich in Abschnitt 13.2) sind wir darauf zurückgekommen.

Im Folgenden geht es um eine Kopplung zwischen *Eigen*drehimpuls (Spin) und *Bahn*drehimpuls *desselben* Elektrons. Den Vorgang der Spin-Bahn Kopplung kann man sich an einem Beispiel aus der Astronomie klarmachen. Mond und Merkur haben beide eine solche erlitten. Beide haben sich früher unabhängig von ihrem Umlauf um Erde bzw. Sonne auch um die eigene Achse gedreht; beide führen aber heute eine sogenannte „gebundene Rotation" durch. Wir sehen heute stets dieselbe Seite des Mondes. Im Falle von Mond und Merkur war die Spin-Bahn-Kopplung ein irreversibler Prozess. Sie wurde durch die Gezeiten-Wechselwirkung herbeigeführt. Obwohl weder Mond noch Merkur Ozeane haben, führte die Drehung zu einer kleinen Deformation der Körper, analog zu Ebbe und Flut auf der Erde. Auch auf der Erde führen Ebbe und Flut zu einer Spin-Bahn-Kopplung. Diese Effekte verlängern im Laufe der Zeit die Tage und verkürzen die Jahre. Diesem Effekt sind allerdings andere, stärkere Effekte überlagert.

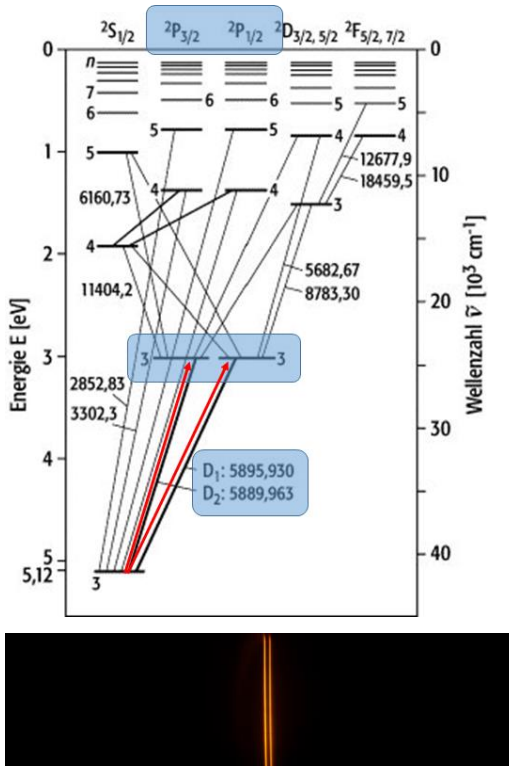



**Abb. 14.1**
Term-Schema des Natriums. Rot eingetragen ist der Übergang zu der starken Natrium-D-Linie bei $\lambda = 589$ nm. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ist diese Linie um 0.365 $cm^{-1}$ aufgespalten. Das $3p_{3/2}$-Niveau liegt höher. Die Aufspaltung ist aber so gering, dass sie in einem einfachen Spektrographen nicht sichtbar wird (unten). Die kleine Aufspaltung motiviert den Namen „Fein-Struktur". Die Aufspaltung ist gering, weil die Spin-Bahn-Kopplung durch magnetischen Wechselwirkungen vermittelt wird.
Quellen: Oben *www.techniklexikon.net /d/grotrian-diagramm/grotrian-diagramm.htm*
Unten: *www.physik.uni-konstanz.de/en/vs/themen/atom-und-quantenphysik/gasentladung/natrium-doppellinie/*

Für Elektronen und Kerne gibt es natürlich keine Gezeitenkräfte. Diese Rolle wird vom Magnetismus eingenommen. Lege für einen Moment das Zentrum der Koordinatensystem auf den Ort des Elektrons. (Dies ist ein beschleunigtes Koordinatensystem.) Aus Sicht des Elektrons stellt der ruhende Kern einen Kreisstrom dar, der am Ort des Elektrons ein Magnetfeld hervorruft. Ob der Spin parallel oder antiparallel zu diesem Feld steht, macht für die Energie einen kleinen Unterschied. Man spricht von der „Feinstruktur". Historisch gab dieser kleine Unterschied Anlass zur Definition der „Feinstruktur-Konstante". In natürlichen Einheiten ($\hbar = c = 4\pi\varepsilon_0 = 1$) ist die Feinstruktur-Konstante äquivalent zum Quadrat der Elementarladung. Sie geht in ihrer Bedeutung über die Spektroskopie weit hinaus. (Siehe dazu auch das Ende von Abschnitt 19.2.)

Diese magnetische Wechselwirkung ist nicht dissipativ wie bei Mond und Merkur. Deshalb ist die Spin-Bahn-Kopplung in Atomen nicht irreversibel. Die Beiträge von Bahn und Spin zum Gesamt-Drehimpuls oszillieren viel mehr um ihre Mittelwerte. Hier gibt es eine Analogie zum Teilchen im Doppelmulden-Potential. Die Spin-Entartung von Termen mit $l > 0$ ist nicht perfekt. Man definiert eine neue Quantenzahl $j = l \pm s$. Im Falle des Natriums ist $j$ entweder 1/2 oder 3/2. $j$ ist in Abb. 14.1 oben als Index in den

[131] Wenn die Venus von innen an der Erde vorbeizieht, beschleunigt sie die Erde. Dieses Beispiel illustriert auch die Bedeutung von korrelierter Bewegung (Abschnitt 17.4). Solche korrelierten Bewegungen gibt es auch in der QM. Sie werden von der (relativ einfachen) Hartree-Fock-Theorie nicht erfasst.

Term-Bezeichnungen eingetragen. Der Gesamt-Drehimpuls ist erhalten (*j* ist „eine gute Quantenzahl“), Bahndrehimpuls und Spin einzeln sind es nicht.

Die bekannteste Konsequenz der Spin-Bahn-Kopplung ist die Aufspaltung der Natrium-D-Linie, welche den 3s mit dem 3p Zustand verbindet (Abb. 14.1). Diese Linie hat eine Wellenlänge von 5889 Å ($j = 1/2$) bzw. 5895 Å ($j = 3/2$). Man kennt sie von den Natrium-Dampflampen.

Die Spin-Bahn-Kopplung weicht auch eine wichtige Auswahlregel auf (das „Spin-Verbot“, $\Delta S = 0$). Dies ist wichtig für die Phosphoreszenz.

Die Faktorisierung einer Gesamt-Wellenfunktion in einen Raum-Anteil und einen Spin-Anteil ist nur möglich, wenn man die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigen darf.

Merke
- Nur die Summe von Bahn-Drehimpuls und Eigendrehimpuls (Spin) ist erhalten. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung kann Drehimpuls zwischen Spin und Bahn ausgetauscht werden.
- Weil es sich um einen magnetischen Mechanismus handelt, ist dieser Austausch langsam und die Konsequenzen dieser Kopplung für die Term-Schemata sind klein.
- Die Spin-Bahn-Kopplung weicht die Auswahlregel $\Delta S = 0$ auf.
- Die Spin-Bahn-Kopplung begrenzt die Gültigkeit der separaten Behandlung von Spin-Anteil und Bahn-Anteil von Wellenfunktionen.

## 15 Hund‘sche Regel und Austausch-Wechselwirkung

### *15.1 Antisymmetrisierung*

Wir greifen an dieser Stelle etwas vor zu der Behandlung von Mehr-Elektronen-Systemen (Abschnitt 17). Grundsätzlich würde man immer hoffen, die Gesamt-Wellenfunktion zweier Teilchen als ein Produkt schreiben zu können gemäß

Glg. 15.1

$$\psi(1,2) = \psi_A(1)\,\psi_B(2)$$

Dieses Produkt ist das „Hartree-Produkt“. Das Hartree Produkt führt zum Erfolg wenn
- die beiden Partikel nicht miteinander wechselwirken
- die beiden Partikel unterscheidbar sind.

Für unterscheidbare Partikel in zwei separaten Potentialtöpfen läuft die Separation der Schrödinger-Gleichung nach Faktorisierung genauso ab, wie es schon ein paar Mal vorgeführt wurde. Der Beweis sei eine Übungsaufgabe. Wenn die Partikel zwar unterscheidbar sind, aber wechselwirken, kommt es zu *Korrelationen*. Auf diese geht Abschnitt 17.4 ein. Korrelationseffekte kennt man auch aus der klassischen Physik. Anders ist es mit der Ununterscheidbarkeit. Die Konsequenzen der Ununterscheidbarkeit sind genuin quantenmechanische Effekte. Um diese geht es im Folgenden.

Für ununterscheidbare Teilchen mit halbzahligem Spin (für sogenannte „Fermionen“) ist die Wellenfunktion antisymmetrisch unter Vertauschung.[132] Dies ist der Inhalt des Spin-Statistik-Theorems. Für

[132] Wenn der Spin ganzzahlig ist („Bosonen“) ist die Gesamtwellenfunktion *symmetrisch* unter Vertauschung. Das ist z.B. der Fall bei Licht, aber auch bei $^4$He-Atomen.

Elektronen kann man (wenn man die Korrelationen vernachlässigt) aus einem direkten Produkt zweier Orbitale eine antisymmetrische Funktion (antisymmetrisch *unter Teilchenpermutation*) machen, indem man schreibt

Glg. 15.2

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)\right)$$

„A“ und „B“ stehen hier für den Raum und den Spin-Anteil gemeinsam. Der Spin spielt eine etwas spezielle Rolle. Bei schwacher Spin-Bahn-Kopplung ist die Gesamtwellenfunktion ein Produkt aus Raum-Anteil und Spin-Anteil gemäß

Glg. 15.3

$$|\psi\rangle = |\phi_{Raum}\rangle|\sigma\rangle$$

Der-Spin Anteil $|\sigma\rangle$ kann die beiden Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ einnehmen. (Superpositionen lassen wir außen vor.) Nachdem die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein muss, ist entweder der Raum-Anteil symmetrisch und der Spin-Anteil antisymmetrisch oder umgekehrt. Betrachte ein System mit zwei Elektronen. Der Zustand $|\uparrow\downarrow\rangle$ ist weder symmetrisch noch antisymmetrisch. Er ist unsymmetrisch und damit nicht erlaubt. Man kann aber einen antisymmetrischen Spin-Zustand erzeugen (genannt „Singulett-Zustand“, S) indem man schreibt

Glg. 15.4

$$S = |\phi_{Raum}\rangle \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)$$

Der Spin-Anteil ist hier antisymmetrisch. Deshalb ist der Raum-Anteil symmetrisch ($\phi_A(r_1)\cdot\phi_B(r_2) + \phi_B(r_2)\cdot\phi_A(r_1)$). Es könnten die Raumanteile gleich sein.

Der Spin-Anteil kann auch symmetrisch sein. Dafür gibt es drei Möglichkeiten. Deshalb spricht man vom Triplett-Zustand.

Glg. 15.5

$$T = |\phi_{Raum}\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} c_{\uparrow\uparrow}|\uparrow\uparrow\rangle \\ c_{\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow}\left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right) \\ c_{\downarrow\downarrow}|\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix}$$

Hier ist der Raum-Anteil antisymmetrisch ($\phi_A(r_1)\cdot\phi_B(r_2) - \phi_B(r_2)\cdot\phi_A(r_1)$). Hier können die Raumeinteile *nicht* gleich sein.

Die Spin-Multiplizität (1 für den Singulett-Zustand, 3 für den Triplett-Zustand) kann man auch aus dem Entartungsgrad der Drehimpuls-Zustände erschließen (Abschnitt 5.6). Dazu muss man wissen, dass der Gesamt-Drehimpuls für den Singulett-Zustand 0 ist, für den Triplett-Zustand 1. Die Formel ($2S + 1$) führt zu den Werten 1 und 3.

Wegen der Symmetrie bzw. der Antisymmetrie im *Raum*-Anteil nimmt der Spin einen starken Einfluss auf die Energie. Die mit der Antisymmetrisierung verbundene Energie heißt auch „Austausch-Wechselwir-

kung“ (englisch: „exchange interaction“). Die Austausch-Wechselwirkung ist keine eigentliche Wechselwirkung wie der Elektromagnetismus oder die Gravitation. Die ist eine Konsequenz der Quantenmechanik. Von den vielen Konsequenzen der Austausch-Wechselwirkung sind die folgenden besonders wichtig:

- Wenn die Spins parallel sind, müssen die Raumanteile verschieden sein. Dies ist im Kern das *Pauli-Prinzip*. („Zwei Elektronen dürfen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen.“)
- Wenn die Orbitale benachbarter Atome überlappen, kommt es zu einer kurzreichweitigen Abstoßung. Etwas lax wird dies manchmal mit dem Pauli-Prinzip begründet. Wenn nicht mehr als zwei Elektronen in einem Orbital sein können, ist es plausibel, dass verschiedene Orbitale nur sehr begrenzt miteinander überlappen dürfen. Das Pauli-Prinzip folgt – so wie auch die Austausch-Wechselwirkung – aus der Antisymmetrie unter Vertauschung. Die Austausch-Wechselwirkung und das Pauli-Prinzip sind aber nicht strikt dasselbe.
- In Molekülen haben Triplett-Zustände eine andere Energie als die korrespondieren Singulett-Zustände. Die Triplett-Zustände haben eine *geringere* Energie. Das letztere kann man nicht verstehen, ohne die Rechnung im Einzelnen nachzuvollziehen. Als Plausibilitäts-Argument wird oft angeführt, dass im Triplett-Zustand die beiden Elektronen verschiedene Orts-Orbitale besetzen und dass dieser Umstand die elektrostatische Abstoßung senkt.
- Beim Aufbau-Prinzip werden zunächst die p-Orbitale einfach besetzt. Die Spins der betreffenden Elektronen sind dann parallel. Dies ist der Inhalt der Hund‘schen Regel. Die Hund‘sche Regel ist das atomphysikalische Analogon zur Singulett-Triplett Aufspaltung.
- Die Hund‘sche Regel bewirkt, dass $O_2$ im Grundzustand ein Di-Radikal ist.
- Die Austausch-Wechselwirkung trägt dazu bei, dass Moleküle mit ungepaarten Spins (Radikale) chemisch besonders reaktiv sind.
- Die Austausch-Wechselwirkung kann dazu führen, dass benachbarte Spins sich bevorzugt parallel anordnen. Sie ist damit die Ursache für den Ferromagnetismus. (Die Austausch-Wechselwirkung kann auch *anti*ferromagnetische Ordnung herbeiführen.)
- Die Austausch-Wechselwirkung führt in der NMR zu einer Kopplung zwischen benachbarten Kernspins. Diese Kopplung kann auch magnetisch erfolgen. Im ersteren Fall spricht man von einer Kopplung „through-bond“, im zweiten Fall von „through-space“.

## 16 Fluoreszenz und Phosphoreszenz

### *16.1 Singulett- und Triplett-Zustand*

Die verschieden Vorgänge im Umfeld von Fluoreszenz und Phosphoreszenz werden gerne im *Jablonski-Diagramm* (Abb. 16.3) benannt und zusammengefasst. Wir starten die Diskussion anhand eines leicht verschiedenen Diagramms, welches nicht alle Prozesse berücksichtigt, dafür aber die Kern-Koordinaten und die Potential-Hyperflächen in die Darstellung integriert. Die x-Achse ist eine „Kern-Koordinate“, wobei oft nicht im Einzelnen klargestellt wird, was genau mit dieser Koordinate gemeint ist. Es könnten auch die Koordinaten mehrerer Kerne sein. Dann werden aus den schwarzen Linien in Abb. 16.1 Landschaften in mehrdimensionalen Räumen. In Abb. 16.1 ist die Koordinate „Kernabstand“ genannt. Die Kernkoordinate ist immer dann ein Kernabstand, wenn es sich um ein zwei-atomiges Molekül handelt.

Die Potentiale (potential energy surfaces, PES) in Abb. 16.1 berechnet man für feste Kern-Positionen unter Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung. Es sind Potentiale zu insgesamt drei elektronischen Zuständen eingezeichnet, benannt als $S_0$, $S_1$ und $T_1$,. $S_1$ und $T_1$ sind angeregte Zustände.[133] „S“ und „T“ stehen für „Singulett“ und „Triplett“. Singulett und Triplett-Zustände sind in Abschnitt 15.1 erklärt. Der Singulett- und der Triplett-Zustand sind einfach bzw. dreifach Spin-entartet. Es ergeben sich verschiedene Potentialkurven, weil der Orts-Anteil der Wellenfunktion symmetrisch (S) bzw. antisymmetrisch (T) unter Vertauschung zweier Elektronen ist. Der Triplett-Zustand liegt stets tiefer als der korrespondierende Singulett-Zustand. ($T_1$ liegt tiefer als $S_1$.) Dieser letztere Umstand heißt im Kontext der Atomphysik (Stichwort: Aufbau-Prinzip) „Hund‘sche Regel“.

In diese drei elektronischen Potentiale werden Schwingungs-Termschemata eingezeichnet. Die überlagerten Rotations-Termschemata (die es natürlich ebenfalls gibt) zeichnet man in der Regel nicht ein. Die elektronischen und vibratorischen Energien sind bei Raumtemperatur groß gegen $k_BT$. (Die Schwingungsenergie kann vergleichbar mit $k_BT$ sein.) Deshalb ist das Molekül zu Beginn der Ereigniskette meistens in dem mit der niedrigsten horizontalen Linie bezeichneten Zustand (dem elektronischen und vibratorischen Grund-Zustand).

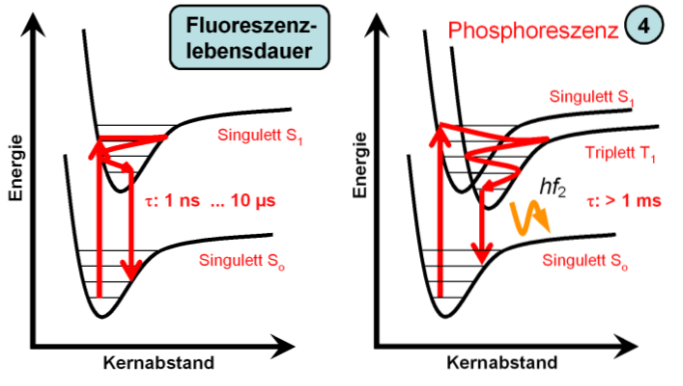



**Abb. 16.1**
Potentiale von $S_0$-Zustand, $S_1$-Zustand und $T_1$-Zustand mit Vibrations-Termschemata und Übergängen.
*www.seos-project.eu/modules/laser-rs/laser-rs-c07-s02-p02.de.html*

Die Absorption eines Photons wird als ein vertikaler, nach oben gerichteter Pfeil eingezeichnet. Die vertikalen Pfeile geben dem *Franck-Condon-Prinzip* Ausdruck. Das Franck-Condon-Prinzip ist eng verwandt mit der Born-Oppenheimer-Näherung. Weil die Kerne viel schwerer sind als die Elektronen, bewegen sie sich um ein Vielfaches langsamer. Elektronische Prozesse finden auf der Femtosekunden Skala statt, Kernbewegungen finden auf der Pikosekunden-Zeitskala statt. Da die Kernposition über den Verlauf einer Femtosekunde unverändert bleibt, sind die Pfeile vertikal gemalt. Aus demselben Grund kann der Übergang nicht von dem unteren Schwingungs-Grundzustand in den oberen Schwingungs-Grundzustand (den Schwingungs-Grundzustand des elektronisch angeregten Zustands) erfolgen. Wir erinnern an die Definition des Übergangs-Dipolmoments,

[133] Einige Atome und Moleküle haben einen Triplett-Grundzustand. Das bekannteste Beispiel ist der molekulare Sauerstoff.

welches ungleich null sein muss, damit ein Übergang erlaubt ist. Wir schreiben die Gesamt-Wellenfunktion als ein Produkt aus einem Schwingungs-Anteil $\psi_v$ und einem elektronischen Anteil $\psi_e$. Den Dipol-Operator schreiben wir als eine Summe aus einem elektronischen Dipol-Operator und einem Kern-Dipol-Operator. Das Übergangs-Dipolmoment wird damit zu

Glg. 16.1

$$\begin{aligned}\mu_{TDM} &= \langle \psi_{e'}\psi_{v'} \,|\, \boldsymbol{\mu} \,|\, \psi_e \psi_v \rangle = \langle \psi_{e'}\psi_{v'} \,|\, \boldsymbol{\mu}_e + \boldsymbol{\mu}_K \,|\, \psi_e \psi_v \rangle \\ &= \langle \psi_{e'}\psi_{v'} \,|\, \boldsymbol{\mu}_e \,|\, \psi_e \psi_v \rangle + \langle \psi_{e'}\psi_{v'} \,|\, \boldsymbol{\mu}_K \,|\, \psi_e \psi_v \rangle \\ &= \underbrace{\langle \psi_{v'} \,|\, \psi_v \rangle}_{\text{Überlappungsintegral}} \cdot \underbrace{\langle \psi_{e'} \,|\, \boldsymbol{\mu}_e \,|\, \psi_e \rangle}_{\text{Orbitalauswahlregel}} + \underbrace{\langle \psi_{e'} \,|\, \psi_e \rangle}_{=0} \langle \psi_{v'} \,|\, \boldsymbol{\mu}_K \,|\, \psi_v \rangle\end{aligned}$$

In der dritten Zeile wurde benutzt, dass die elektronischen Energie-Eigenfunktionen ein Orthonormal-System bilden (deshalb $\langle\psi_{e'}|\psi_e\rangle = 0$). Der Kern-Dipol-Operator bleibt deshalb für elektronische Übergänge ohne Bedeutung. Der verbliebene Teil zerfällt ein Produkt aus dem bekannten elektronischen Übergangs-Dipolmoment ($\langle\psi_{e'}|\boldsymbol{\mu}_e|\psi_e\rangle$ und einem Vorfaktor, nämlich dem Skalar-Produkt der beiden Kern-Wellenfunktionen $\psi_{v'}$ und $\psi_v$. Dieses Produkt ist der *Franck-Condon-Faktor*. Der Franck-Condon-Faktor ist das Überlapp-Integral zwischen den beiden Kern-Wellenfunktionen. Dieser Überlapp ist für die beiden Schwingungs-Grundzustände klein, weil die Wellenfunktionen auf der x-Achse gegeneinander verschoben sind. Der Franck-Condon-Faktor bewirkt, dass die Absorption in vibratorisch angeregte Zustände hinein erfolgt. Auch die Fluoreszenz erfolgt in einen Schwingungs-angeregten Sub-Zustand des elektronischen Grundzustands (blauer und grüner Pfeil in Abb. 16.2).

Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips erfordert die optische Anregung oft Photonen-Energien, die größer sind als die (elektronische) Energie-Differenz zwischen den beiden Schwingungs-Grundzuständen. Man kann diese Beschränkung umgehen, indem man dem System einen *Sensibilisator* zugibt. Dies ist ein Farbstoff, welcher bei einer Energie eine wenig höher als der elektronischen Energie des $S_1$-Zustands absorbiert, und der seine Energie anschließend auf das eigentlich interessierende Molekül überträgt. Solche Sensibilisatoren (englisch „sensitizers“) sind für die Praxis der Photochemie wichtig.

Zurück zur Fluoreszenz: Nachdem der optische Absorptionsprozess abgeschlossen ist, kommt es zur Schwingungs-Relaxation (vibrational relaxation, VR in Abb. 16.3). Im Laufe von einigen Pikosekunden gibt das System seine Schwingungsenergie an die Umgebung ab und befindet sich dann im Schwingungs-Grundzustand des elektronisch angeregten Zustands. In diesem Zustand kann das System relativ lange verharren. „Lange“ meint hier „mehrere Nanosekunden“. Eine Nanosekunde gilt in der Molekülphysik als eine lange Zeit. (Eine Nanosekunde entsprich immerhin 1 000 000 Femtosekunden.) Das weitere Geschehen kann entweder „strahlend“ oder „strahlungslos“ sein. Der erstere Vorgang umfasst die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Die Fluoreszenz ist in Abb. 16.2 als ein vertikaler, nach unten gerichteter Pfeil eingezeichnet. Das Molekül kann auch strahlungslos in einen der hochliegenden Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands übergehen („IC“ in Abb. 16.3) und von dort (ebenfalls strahlungslos) über Schwingungs-Relaxation in den Grundzustand zurückkehren. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz ist eine Zahl zwischen

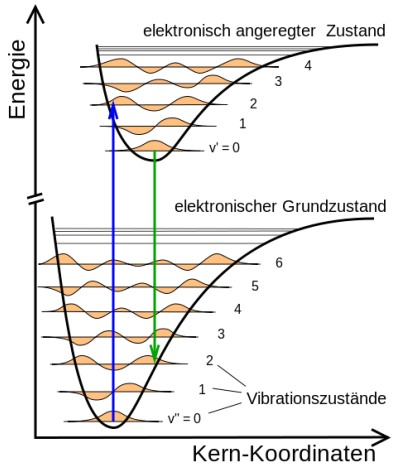



**Abb. 16.2**
Illustration des Franck-Condon-Prinzips und des Franck-Condon-Faktors
*de.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon-Prinzip*

null und eins. Sie kann für gute Fluoreszenzfarbstoffe der Eins durchaus nahe kommen. Sie ist selten strikt null. Dies ist dann von Bedeutung, wenn eine Restfluoreszenz von Fenstern oder Verunreinigungen einen Messprozess stört. Ein solcher Messprozess könnte die Raman-Streuung oder die Detektion von Spurenstoffen über deren Fluoreszenz sein.

Die Fluoreszenz unterliegt dem Franck-Condon-Prinzip in der gleichen Weise wie die Absorption. Deshalb wird auch die Fluoreszenz als vertikaler Pfeil eingezeichnet. Von dem Zielzustand aus relaxiert das Molekül schnell (im Laufe einiger Pikosekunden) in den Grundzustand.

Soweit die Fluoreszenz. Mit dem „intersystem crossing (ISC)“ in den Triplett Zustand ist ein Weg zu einem anderen Szenario geöffnet. Übergänge zwischen Singulett-Zustand und Triplett-Zustand erfordern eine Spin-Umkehr. Spin-Umkehr ist selten, weil sie in der einen oder anderen Weise magnetisch vermittelt sein muss. Trotzdem kommt es von Zeit zu Zeit zu dieser Spin-Umkehr und das Molekül geht in den Triplett-Zustand über. Für die meisten Moleküle ist der Energie-Unterschied zwischen Singulett und Triplett-Zustand so groß (will sagen: größer als $k_BT$), dass eine Rückkehr vom Triplett in den Singulett-Zustand aufgrund der Boltzmann-Verteilung unwahrscheinlich ist. (Für delokalisierte elektronische Anregungen in Festkörpern ist dies anders.) Sobald das Molekül im Triplett-Zustand gefangen ist, ist eine Rückkehr in den Grundzustand (den $S_0$-Zustand) noch um ein Vielfaches langsamer als aus dem $S_1$-Zustand. Dies liegt daran, dass diese Rückkehr erneut eine Spin-Umkehr erfordert. Diese ist aber für elektrische Dipol-Übergänge verboten. Es gilt die Auswahlregel $\Delta S = 0$. Man möchte vermuten, dass die Abregung schließlich und endlich über einen magnetischen Dipol-Übergang erfolgen würde, aber es gibt einen anderen Mechanismus, welcher in der Regel effizienter ist. Dies ist die Spin-Bahn Kopplung. Auch dies ist eine magnetische Wechselwirkung, aber es ist eine Wechselwirkung mit dem Atomkern (statt einem externen elektromagnetischen Feld). Sobald der Drehimpuls auf den Raumanteil der Wellenfunktion (auf die Bahn) übertragen ist, kann die Abregung über einen elektrischen Dipol-Übergang erfolgen. Dabei erfolgen der Spin-Flip und die Emission des Photons simultan. Es ist nicht so, dass das Molekül zunächst in den $S_1$-Zustand zurückkehren würde.

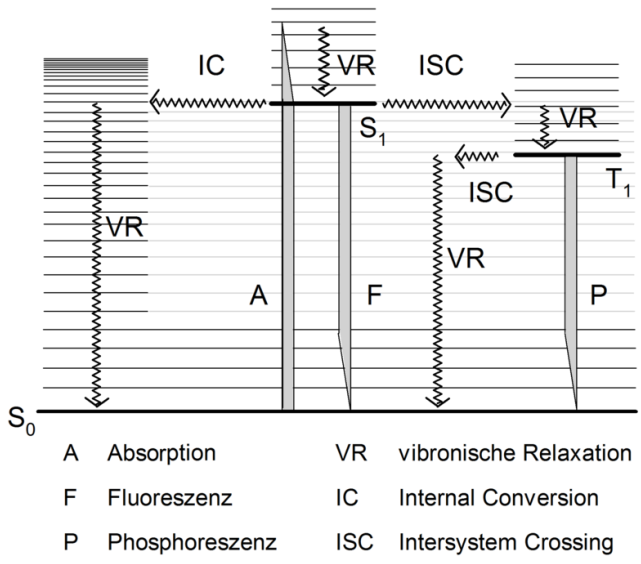



**Abb. 16.3**
Das Jablonski-Diagramm benennt die Vorgänge im Umfeld von Fluoreszenz und Phosphoreszenz anhand eines Termschemas.
*de.wikipedia.org/wiki/Jablonski-Schema*

Es gibt eine Vermutung dahingehend, dass der Magnet-Sinn von manchen Vögeln mit einem Übergang von einem Triplett in einen Singulett Zustand von des Proteins Cytochrom verbunden sei.[134] Nachdem der Übergang mit einem Spin-Flip verbunden ist, kann man sich vorstellen, dass die Rate von der Orientierung des Magnetfelds abhängt. Die Hypothese als solche ist im Konflikt mit der allgemeinen Weisheit, das magnetische Effekte in einzelnen Molekülen stets schwache Effekte sind. Die klassische und auf den ersten Blick plausiblere Erklärung sind Drehmomente auf magnetische Partikel, welche in das Gewebe des betreffenden Tiers eingebettet sind. Auch für diese Erklärung gibt bei vielen Tieren Evidenz. Solche

[134] de.wikipedia.org/wiki/Magnetsinn

Partikel findet man aber nicht immer. Weiterhin verlieren manche Zugvögel ihren Magnet-Sinn, wenn man ihnen die Augen verbindet.

Weil es sich bei der Spin-Bahn-Koppelung um eine Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern handelt, ist sie besonders effizient, wenn der Kern hoch-geladen ist.[135] Die sogenannten „Phosphoreszenz-Emitter" enthalten deshalb stets schwere Atome wie z.B. Iridium. Phosphoreszenz-Emitter wünscht man sich für organische Leuchtdioden („organic light emitting diodes, OLEDS"). Bei diesen erfolgt die Anregung elektrisch (Abb. 16.5) . Aus rein statistischen Gründen werden aus drei von vier der rekombinierten Elektron-Loch Paaren Triplett-Zustände. Nachdem deren Lebensdauer so enorm lang ist, gibt es viele Möglichkeiten der strahlungslosen Desaktivierung, die zwar alle per se nicht effizient sind, die aber immer noch effizienter sind als die Phosphoreszenz und die deshalb die Helligkeit des Displays senken. Man versucht, diesem Konkurrenz-Prozessen mit Phosphoreszenz-Emittern zuvor zu kommen.

Der Triplett-Zustand hat sein eigenes Absorptions-Spektrum (verschieden vom Absorptions-Spektrum des $S_0$-Zustands). Man sagt, der Triplett-Zustand bilde sein eigenes „System", daher die Bezeichnung „intersystem crossing". Photochemische Reaktionen starten in der Regel von Triplett-Zuständen. Diese Vorgänge waren von enormer wirtschaftlicher Bedeutung, bevor die Digital-Kameras auf dem Markt kamen. Derzeit sind sie vor allem von Bedeutung für die Photolithographie in der Halbleiter-Industrie.

Das Fluoreszenz-Spektrum sieht oft dem Absorptionsspektrum (dem „Anregungs-Spektrum") ähnlich – außer dass man es in Emission, statt in Absorption beobachtet, dass es rot verschoben ist, und dass es gespiegelt ist. Die letztere Situation wird durch die „Spiegel-Regel" beschrieben. Das Termschema, welches die Struktur des Emissions-Spektrums bestimmt, ist das Vibrations-Termschema des $S_0$-Zustands. Dieses ist dem Vibrations-Termschema des $S_1$-Zustands oft ähnlich.

Eine wichtige Quelle von Fluoreszenz-basierter Information über eine Probe ergibt sich aus der Korrelation des Fluoreszenzlichts mit dem anregenden Licht. So kann man z.B. aus der Fluoreszenz-Depolarisation erschließen, ob sich die betreffenden Moleküle auf der Zeitskala der Fluoreszenz-Lebensdauer drehen oder nicht.[136] Auch die Fluoreszenz-Lebensdauer selbst kann interessant sein. Man kann mit gepulstem Licht anregen und ein Histogramm der Zeiten zwischen Anregungspulsen und emittierten Photonen aufnehmen. In den einfachen Fällen sind diese „Zerfallskurven" exponentiell, will sagen, die Zeiten zwischen Anregung und Abregung sind verteilt gemäß $\exp(-t/\tau)$ mit $\tau$ der Fluoreszenzlebensdauer. Es kann aber auch anders sein, insbesondere wenn Quencher – also Substanzen, welche die Fluoreszenz in der einen oder anderen Weise löschen – zugegen sind. Die Fluoreszenzlöschung wird vielfach für Analytik und Sensorik genutzt.

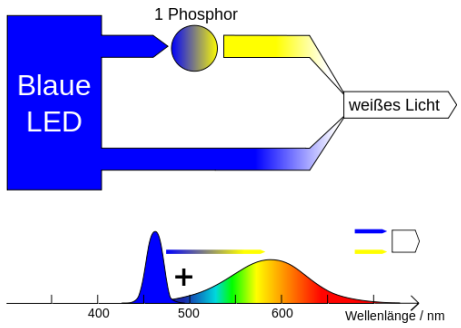



**Abb. 16.4**
Die Erzeugung weißen Lichtes kann mit einer blauen Leuchtdiode und einem breitbandigen Lumineszenz-Farbstoff erfolgen.
*de.wikipedia.org/wiki/Leuchtdiode*

Von den vielen Anwendungen der Fluoreszenz wird der Laser in Abschnitt 16.2 besprochen. Wir nennen kurz einige weitere:

– Fluoreszenz wird genutzt, um Licht einer bestimmten Farbe in eine andere (stets rötere) Farbe zu konvertieren. Fluoreszenz-Farbstoffe sind Bestandteile von Weißlicht-LEDs (Abb. 16.4 ). Die primäre Strahlungsquelle ist eine blaue Leuchtdiode. Durch eine Kombination verschiedener Farbstoffe versucht man, dem thermischen

[135] Die Spin-Bahn-Kopplung ist in etwa proportional zu $Z^4$ mit $Z$ der Kernladungszahl.
[136] Die Fluorophore drehen sich z.B. eher nicht, wenn sie an Nanopartikel angebunden sind. Man kann die Fluoreszenz-Depolarisation das Ausmaß einer solchen Anbindung quantifizieren.

Spektrum der Glühbirne möglichst nahe zu kommen. Das Spektrum der Glühbirne wird als „warm“ empfunden.

– Eine Blauverschiebung durch Fluoreszenz ist auch möglich, verlangt aber, dass die Anregung mit zwei Photonen in zwei Schritten erfolgt. Dieser Prozess heißt „up-conversion“. Es gibt auch eine „Zwei-Photonen-Absorption“, also eine Absorption von zwei Photonen in *einem* Schritt. Dieser Prozess ist aber so unwahrscheinlich, dass er nur im Fokus von intensiver Laserstrahlung erfolgt.

– Für die automatische Objekt-Erkennung hat die Fluoreszenz einen bemerkenswerten Vorteil insofern, als es sich um einen „inkohärenten Prozess“ handelt. Die Emission hat keine feste Phasenbeziehung zu dem vorher absorbierten Licht. Sie erfolgt zufallsgesteuert in alle Richtungen. Wenn man in einem industriellen Kontext ein zuverlässiges und genaues 3D-Bild eines Objekts benötigt, kann man dieses Objekt mit einem Fluoreszenz-Farbstoff besprühen und mit UV-Licht beleuchten. Das behebt das Problem der Spiegelung und Transparenz (beides kohärente – also phasentreue – Prozesse, welche u.U. ungewollt die Gestalt der Strahlungsquelle zur Kamera transportieren).

Merke

– Während elektronischer Übergänge bleiben der Kernpositionen unverändert. Die Zeitskalen für elektronische Prozesse und für Kernbewegungen liegen im Femtosekunden- bzw. die Pikosekunden-Bereich. In den Diagrammen mit der Kern-Koordinaten als der x-Achse werden elektronische Übergänge als vertikale Pfeile gezeichnet. Dies ist der Inhalt des Franck-Condon-Prinzips.
– Elektronische Übergänge führen in der Regel in Schwingungs-angeregte Subzustände. Eine Schwingungsrelaxation führt das System im Verlauf von einigen Pikosekunden zum Schwingungs-Grundzustand des elektronisch angeregten Zustands.

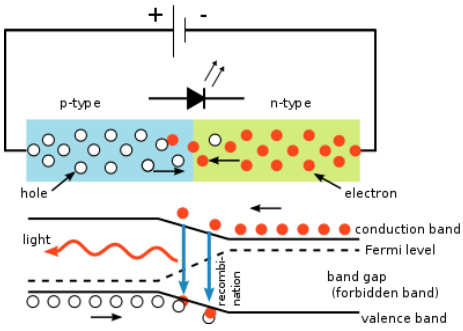



**Abb. 16.5**
Zur Funktionsweise der Leuchtdiode
*en.wikipedia.org/wiki/Light-emitting_diode*

– Aus dem Schwingungs-Grundzustand des elektronisch angeregten Zustands kann das System durch internal conversion (IC) in einen hoch-Schwingungs-angeregten Subzustand des elektronischen Grundzustands übergehen von dort strahlungslos Schwingungs-relaxieren. Alternativ kann es zur Emission eines Photons kommen. Der letztere Prozess ist die Fluoreszenz. Fluoreszenz-Lebensdauern von organischen Farbstoffen liegen im Bereich von einigen Nanosekunden. Auf molekularer Zeitskala gilt eine Nanosekunde als eine lange Zeit.
– Es kann auch zu einer Spin-Umkehr kommen. Danach ist das Molekül im Triplett-Zustand. Dieser liegt tiefer als der Singulett-Zustand. Er ist langlebig. Photochemische Prozesse starten oft von Triplett-Zuständen
– Die strahlende Desaktivierung aus dem Triplett-Zustand ist Spin-verboten. Deshalb hat die Phosphoreszenz eine lange Lebensdauer. Der Mechanismus, welcher die Phosphoreszenz trotz der Auswahlregel $\Delta S = 0$ ermöglicht, ist die Spin-Bahn Kopplung. (Es ist kein magnetischer Übergang.)
– Fluoreszenz ist ein inkohärenter Prozess, was technische Vorteile haben kann.

### *16.2 Der 4-Niveau-Laser*

Der obere der beiden Zustände, welche durch die Fluoreszenz verbunden sind, ist langlebig (mehrere Nanosekunden), während der untere kurzlebig ist (Pikosekunden). Deshalb kommt es im Verlauf der Fluoreszenz häufig zur „Besetzungs-Inversion“ zwischen diesen beiden Zuständen. Damit ist gemeint, dass die Besetzung-Wahrscheinlichkeit des oberen Zustands – entgegen der Boltzmann-Verteilung – höher ist als

die des unteren Zustands. Besetzungs-Inversion ist die Voraussetzung für den Betrieb eines Lasers. Bei Besetzungs-Inversion kann die stimulierte Emission die Absorption überwiegen und zu einer Netto-Verstärkung des Lichtstrahls-führen. Besetzungs-Inversion ist beim 4-Niveau-Laser besonders leicht zu erreichen, weil der tieferliegende Zustand nicht der Grund-Zustand ist und weil dieser Zustand stets schnell durch Schwingungsrelaxation entvölkert wird. Farbstoff-Laser sind meistens 4-Niveau-Laser.

Heute hat der Farbstoff-Laser gegenüber der Laser-Diode an Bedeutung verloren. Die Laser-Diode macht von einem elektrischen Pump-Mechanismus in Halbleitern Gebrauch (Abb. 16.5). An einem pn-Übergang treffen Elektronen und Löcher aufeinander und rekombinieren unter Abgabe eines Photons. Dieser Prozess heißt in der Regel „Elektrolumineszenz“ (statt Fluoreszenz[137]). Wenn dieser Prozess vor allem inkohärent erfolgt, handelt es sich um eine Leuchtdiode. Die Laserdiode besteht im Kern aus einer Leuchtdiode zwischen Reflektoren. Die Reflektoren führen das emittierte Licht zurück in die aktive Zone, so dass es erneut zur stimulierten Emission kommt, die Laserschwelle überschritten wird, und ein kohärenter Strahl entsteht.

[137] Die Fluoreszenz wird in diesem Zusammenhang auch „Photo-Lumineszenz“ genannt.

## 17 Bemerkungen zur Computer-Chemie

**Abb. 16.1**
C. Spitzweg: *Der Alchimist* (leicht abgewandelt)

Die physikalische Basis der Chemie ist seit vielen Jahren bekannt. Dirac formulierte das 1929 so: „Die grundlegenden physikalischen Gesetze, die für eine mathematische Theorie weiter Teile der Physik und der gesamten Chemie notwendig sind, sind damit vollständig bekannt und die einzige Schwierigkeit ist es daher, dass die exakte Anwendung dieser Gesetze zu Gleichungen führt, die zu kompliziert sind, um lösbar zu sein.“[138] Das würde man aus heutiger Sicht etwas optimistischer ausdrücken. Die exakte Anwendung diese Gesetze ist nicht möglich, aber es gibt ein eindrucksvolles Arsenal von Approximationen und Verfahren, welche konkrete Aussagen über Moleküle und Reaktionen machen.

Die Computer-Chemie (auch „Quantenchemie“ oder „theoretische Chemie“) hat in den letzten Jahrzehnten Fortschritte gemacht, die das Bild der Chemie verändert haben. Viele der Anwender sind Organiker. Man sollte aber – bei aller Begeisterung – die Grenzen der Quantenchemie im Blick behalten. Das betrifft zum einen die Systemgröße. Für genaue Rechnungen sind die „coupled-cluster Verfahren“ populär. Zu einem Gold-Standard ist das „CCSD(T)“ Verfahren geworden. Hier skaliert die Rechendauer mit der 7. Potenz der Anzahl der Atome. Wer eine erfolgreiche Rechnung auf eine Molekül doppelter Größe übertragen will, muss entweder 128 mal solange rechnen wir vormals oder 7 Jahre warten (wenn man davon ausgeht, dass die verfügbare Rechner-Kapazität sich jedes Jahr verdoppelt). Größere System sind mit der sogenannten Dichte-Funktional-Theorie (DFT, Abschnitt 17.4) zugänglich, aber diese macht vereinfachende Annahmen, deren Gültigkeit stets in Frage steht. Nicht zuletzt Lösungsmittel-Effekte sind nur schwer auf dem Computer nachzubilden.

Neben der Systemgröße gibt es Grenzen in der Genauigkeit. In der Spektroskopie des H-Atoms wird eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bis auf 10 Nachkomma-Stellen erreicht. Davon ist man bei größeren Molekülen weit entfernt. Relative Fehler von 10% und mehr muss man oft hinnehmen. Diese Probleme werden besonders bei der Suche nach neuen Pharma-Wirkstoffen evident. Hier wird zwar – seit vielen Jahren – die Computer-Chemie unterstützend eingesetzt, aber seit genauso langer Zeit kann sie das Experiment (das sogenannte „screening“) nicht ersetzen.

Wir gehen im Folgen zunächst auf zwei übergreifende Probleme ein. Zunächst ist die Anzahl der Basis-Funktionen des Hilbert-Raums (Abschnitt 19.3) begrenzt. Damit geht das Ritz‘sche Variationsverfahren um. Weiterhin ist für Moleküle die Anzahl der Elektronen so groß, dass man nicht für jedes Elektron der Schrödinger-Gleichung drei neue Dimensionen zufügen kann. Man die die Schrödinger-Gleichung (ja, eine ganz normale partielle Differentialgleichung) nicht in einem Raum mit 210 Dimensionen lösen (in 3 Dimensionen schon, das letztere kein Problem.) Damit geht das Hartree-Fock-Verfahren um. Zum Hartree-Fock-Verfahren gibt es Verfeinerungen. In zwei separaten Kapiteln besprechen wir kurz die Dichte-Funktional-Theorie und die Molekulardynamik.

[138] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. Ser. A 123, 714-733 (1929).

*17.1 Das Ritz'sche Variationsverfahren*

In der Computer-Chemie werden die (Ein-Teilchen-)Wellenfunktion nach Basis-Funktionen entwickelt und die Entwicklungskoeffizienten optimiert. Man schreibt

Glg. 17.1

$$\psi = \sum_{i=1}^{N} c_i \varphi_i$$

Die $\varphi_i$ sind die Basis-Funktionen, $c_i$ sind die Entwicklungskoeffizienten. Die letzteren muss man finden. Die Optimierung der Werte für $c_i$ geschieht anhand des *Ritz'schen Variationsverfahrens*. Ausgangspunkt der Überlegungen ist, dass die errechnete Funktion nicht Eigenfunktion zum Hamilton-Operator sein kann, weil es nur endlich viele Basis-Funktionen gibt. Man dann daher nur einen Energie-Erwartungswert berechnen, nicht einen Energie-Eigenwert. Der Erwartungswert ist

Glg. 17.2

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi \mid \hat{H} \mid \psi \rangle}{\langle \psi \mid \psi \rangle}$$

Es zeigt sich, dass die so errechneten Energie-Erwartungswerte immer *höher* sind als die zugehörigen Energie-Eigenwerte. Insbesondere gilt für den Grundzustand mit der Energie $E_0$:

Glg. 17.3

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi \mid \hat{H} \mid \psi \rangle}{\langle \psi \mid \psi \rangle}$$

Die rechte Seite ist der *Ritz-Quotient*. Beachten Sie, dass die Norm von $\psi$ im Nenner steht. $\psi$ braucht deshalb für die Zwecke dieser Rechnung nicht normiert zu sein. Das ist günstig, wenn man die Entwicklungskoeffizienten frei variieren will.

Um Glg. 17.3 zu beweisen, wählt man als eine zweite Basis des Hilbert-Raums die Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator $\{\phi_n\}$. Man fügt im Zähler zwischen $H$ und $|\psi>$ einen Einheits-Operator ein. Der Einheitsoperator ist gegeben als $I = \Sigma|\phi_n><\phi_n|$ mit $\phi_n$ den Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator. Man erhält

Glg. 17.4

$$\begin{aligned}\langle \psi \mid \hat{H} \mid \psi \rangle &= \sum_{n=1}^{\infty} \langle \psi \mid \hat{H} \mid \phi_n \rangle \langle \phi_n \mid \psi \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \langle \psi \mid \phi_n \rangle \langle \phi_n \mid \psi \rangle \\ &\geq E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \langle \psi \mid \phi_n \rangle \langle \phi_n \mid \psi \rangle = E_0 \langle \psi \mid \psi \rangle\end{aligned}$$

Man vermutet nun, dass diejenigen Entwicklungskoeffizienten der Realität am nächsten kommen, die zu dem kleinsten Erwartungswert führen. Man setzt also die Ableitung von $<E>$ nach den $c_i$ für alle $c_i$ zu null:

Glg. 17.5

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_i} = 0 \quad \text{für } i = 1, \ldots, N$$

Wir schreiben Ritz-Quotienten aus gemäß

Glg. 17.6

$$\langle E \rangle = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^{N} c_i \varphi_i \middle| \hat{H} \middle| \sum_{j=1}^{N} c_j \varphi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_{i=1}^{N} c_i \varphi_i \middle| \sum_{j=1}^{N} c_j \varphi_j \right\rangle} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* c_j S_{ij}} \equiv \frac{A}{B}$$

Es wurden die folgenden Definitionen eingeführt:

Glg. 17.7

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$$
$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

$S_{ij}$ heißt auch „Überlappungs-Integral“. Eine etwas längere Rechnung (entlang der bekannten Regeln für die Differentiation) führt zu der Relation

Glg. 17.8

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_i^*} = \frac{\sum_{j=1}^{N} c_j (H_{ij} - \langle E \rangle S_{ij})}{B} = 0 \quad \text{für } i = 1, ..., N$$

Nachdem der Nenner stets ungleich null ist, erhalten wir $N$ Gleichungen, gegeben als

Glg. 17.9

$$\sum_{j=1}^{N} c_j \left( H_{ij} - \langle E \rangle S_{ij} \right) = 0 \quad \text{für} \quad i = 1, \ldots, N$$

Dieses homogene Gleichungs-System hat nur dann eine nicht-triviale Lösung, wenn seine Determinante verschwindet:

Glg. 17.10

$$\det\left( H - \langle E \rangle S \right) = 0$$

Diese Determinante heißt auch „Säkulardeterminante“. Man sucht die Werte von <$E$>, für welche die Säkulardeterminante zu null wird. Der tiefste dieser Werte liegt etwas über der Energie der Grundzustands. Einsetzen der Werte für <$E$> in Glg. 5.24 führt zu den Entwicklungskoeffizienten und damit zu den Orbitalen.

Falls die gewählte Basis des Hilbert-Raums eine Orthonormal-Basis ist (dies ist normalerweise nicht der Fall), ist $S$ die Einheits-Matrix. Dann führt Glg. 17.10 für den Fall des Doppelmulden-Potentials zu Glg. 19.44. In Abschnitt 9 hatten wir der Einfachheit halber die Überlapp-Integrale vernachlässigt.

*17.2 Rechnungen mit selbst-konsistenten Feldern*

Für Mehr-Elektronen-Systeme ist die Schrödinger-Gleichung immer noch eine partielle Differentialgleichung. Betrachte als Beispiel das Helium-Atom. Die Schrödinger-Gleichung für dieses Problem ist

Glg. 17.11

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)\psi\left(r_1,r_2\right)+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}+\frac{1}{|r_1-r_2|}\right)\psi\left(r_1,r_2\right)=E\psi\left(r_1,r_2\right)$$

Nachdem es sich um zwei Elektronen handelt, ist $\psi$ eine Funktion von 6 Koordinaten und das ist das Problem. Um eine Funktion numerisch zu approximieren, braucht man eine bestimmte Anzahl von Stützstellen pro Dimension, z.B. 10. Es könnte auch eine bestimmte Anzahl von Fourier-Komponenten oder eine bestimmte Anzahl von Entwicklungskoeffizienten nach bestimmten Basisfunktionen sein. Wie auch immer: Man braucht eine bestimmte Anzahl von Punkten *pro Dimension* und die Gesamtanzahl dieser Parameter skaliert *exponentiell* mit der Anzahl der Dimensionen. Wenn man in einer Dimension 10 Stützstellen verwendet, sind es in drei Dimensionen 1000 Stützstellen und in 6 Dimensionen $10^6$ Stützstellen. Für 10 Elektronen sind es $10^{30}$ Stützstellen und mit so vielen Parametern kann niemand umgehen. Es muss ein Weg gefunden werden, um aus den $10^N$ Parametern $10\cdot N$ Parameter zu machen. Dasselbe Problem gibt es (in etwas abgemilderter Form) in der klassischen Mechanik auch. Die Dynamik eines Systems von $N$ gekoppelten Teilchen wird durch $N$ gekoppelte Differential-Gleichungen beschrieben. Je größer $N$, desto schwieriger die Behandlung dieser Gleichungs-Systeme.

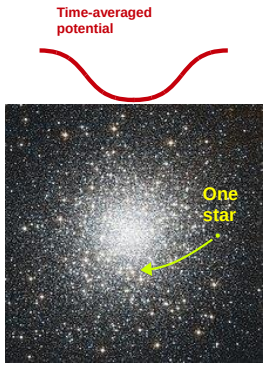



**Abb. 17.2**
Im Rahmen einer mean-field Theorie berechnet man Bahnen von Sternen aus gehend von einem zeitgemittelten Potential, welches von allen anderen Sternen hervorgerufen wird.

Man hilft sich, indem man nacheinander alle Teilchen einzeln betrachtet und den Einfluss aller anderen Teilchen über ein irgendwie geartetes „Feld“ berücksichtigt, welches auf dieses Teilchen wirkt. Man spricht von einer „mean-field-Theorie“. In der QM ist das Feld meist das Potential, welches sich aus der Wechselwirkung mit den anderen Teilchen ergibt. In die Berechnung dieses Potentials muss in irgendeiner Weise eine Mittelung über die Positionen der anderen Teilchen eingehen. Das Problem dabei sind die instantanen Fluktuationen, die von den mean-field-Theorien nicht erfasst werden.

Abb. 17.3 skizziert ein Beispiel aus der Himmelsmechanik. Kugelsternhaufen enthalten viele Millionen Sterne, welche alle gravitativ miteinander wechselwirken. Da eine Million gekoppelte Differentialgleichungen nicht handhabbar sind, berechnet man für jeden einzelnen Stern aus allen anderen Sternen eine gemitteltes Potential. Dabei rät man dieses Potential im ersten Schritt. Im zweiten Schritt errechnet man das Potential aus den im ersten Schritt erhaltenen Bahnen und wiederholt die Berechnung der Bahnen. Das macht man solange, bis ein nachfolgender Schritt kaum noch eine Änderung herbeiführt. Dann ist „Selbstkonsistenz“ erreicht. Das Problem: Der betrachte Stern wird auf seine Nachbarsterne *instantane* Kräfte ausüben, die eine lokal korrelierte Bewegung nach sich ziehen und die – grundsätzlich – das Potential verändern. Diese lokalen Korrelationen muss man in einem zweiten Schritt (der über den mean-field-Ansatz hinausgeht) berücksichtigen.

Konkret zum Vorgehen in der QM. Am Anfang kennt man die Orbitale der anderen Teilchen nicht. Man führt dann eine erste Berechnung der Orbitale durch, in der man alle Wechselwirkungen in Gänze vernachlässigt, und erhält so eine „nullte“ Approximation. Dann errechnet man aus diesen Orbitalen nullter Ordnung ein Potential erster Ordnung und rechnet mit diesem Potential die Orbitale neu aus. Das Verfahren wiederholt man so lange, bis der jeweils nachfolgende Durchlauf keine Veränderung mehr erzeugt (bis das Ergebnis „konvergiert“ ist). Dann ist Selbst-Konsistenz erreicht. So geht man an vielen Stellen vor, nicht nur in der QM.

Diese Vorgehensweise ist in zweierlei Hinsicht unvollkommen. Sie berücksichtigt zunächst nicht die Antisymmetrisierung. Das zweite Problem sind die instantanen Korrelation zwischen verschiedenen Teilchen. Diese beiden Probleme besprechen wir (kurz) in den Abschnitten 17.3 und 17.4.

### *17.3 Slater-Determinante, Hartree-Fock-Verfahren*

Die Antisymmetrisierung und die Austausch-Wechselwirkung wurde schon in Abschnitt 9 erwähnt. Wir erweitern diese Bemerkungen im Folgenden. Wir rekapitulieren kurz. Grundsätzlich würde man immer hoffen, die Gesamt-Wellenfunktion $\psi(r_1,\sigma_1,r_2,\sigma_2,\ldots,r_N,\sigma_N)$ als ein Produkt schreiben zu können. Diese Faktorisierung ist aber problematisch, weil dieses sogenannte „Hartree-Produkt" die *Antisymmetrie* und die *Korrelationen* vernachlässigt. Zunächst zur Antisymmetrie (benötigt für identische Teilchen mit halbzahligem Spin). Aus einem direkten Produkt zweier Orbitale kann man eine antisymmetrische Funktion machen, indem man schreibt

Glg. 17.12

$$\psi\big((r_1,\sigma_1),(r_2,\sigma_2)\big)=\psi(1,2)\ \rightarrow\ \frac{1}{\sqrt{2}}\big(\psi_A(1)\psi_B(2)-\psi_B(1)\psi_A(2)\big)$$

In zweiten Schritt wurde „(1)" geschrieben statt $(r_1,\sigma_1)$. Verallgemeinert auf $N$ Teilchen lautet diese Vorschrift

Glg. 17.13

$$\psi_{tot}=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_1(1) & \psi_2(1) & \ldots & \psi_N(1)\\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \ldots & \psi_N(2)\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \ldots & \psi_N(N)\end{vmatrix}=\ |\,\psi_1\psi_2\ldots\psi_N\,|$$

Die rechte Seite in Gleichung Glg. 17.13 heißt Slater-Determinante. (Die Slater-Determinante ist ein verschränkter Zustand im Sinne von Abschnitt 18.8.)

Das *Hartree-Fock-Verfahren* baut auf einem „selbstkonsistenten Feld" im Sinne von Abschnitt 17.2 auf. Man macht aber stets aus den Orbitalen der einzelnen Elektronen eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion, indem man die Slater-Determinante bildet. Erst danach rechnet man das Potential aus. Achtung: Dieses Verfahren berücksichtigt die Korrelationen immer noch *nicht*. Aber auch die Antisymmetrie für sich allein hat interessante Konsequenzen. Sie führt zur *Austausch-Wechselwirkung* (Abschnitt 15.1).

Theorien, die auf einem selbstkonsistenten Feld aufbauen, können die korrelierten Fluktuationen (Abschnitt 17.4) nicht erfassen. Weil das Hartree-Fock-Verfahren die korrelierten Fluktuationen vernachlässigt, sind die errechneten Energien in der Regel zu hoch. Korrelationen zu erfassen ist grundsätzlich mit einem hohen Rechenaufwand verbunden. Stichworte sind das „Möller-Plesset-Verfahren" und die „coupled-cluster-Methoden".

### *17.4 Korrelationen*

Die Faktorisierung (mit oder ohne Antisymmetrisierung, Glg. 15.1 oder Glg. 15.2) setzt Wechselwirkungsfreiheit voraus. Wenn Wechselwirkungen vorliegen, kommt es zu Korrelationen. Mit einer Korrelation ist gemeint, dass eine bedingte Wahrscheinlichkeit verschieden ist von der Wahrscheinlichkeit ohne diese betreffende Bedingung. Einer Korrelation *kann* eine Kausal-Beziehung zugrunde liegen („post hoc, ergo propter hoc"). Zunächst ein Beispiel aus dem Alltag: In einer Klassenarbeit erhalten 20% der Schüler die Note „sehr gut". Wir fragen uns, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass Schüler A und Schüler B

beide die Note „sehr gut“ haben. Diese Wahrscheinlichkeit könnte den Wert $0.2^2$ haben. Dass ist dann der Fall, wenn die Schüler A und B zufällig aus dem Ensemble ausgewählt wurden und wenn es weiterhin während der Klassenarbeit zu keinerlei Interaktionen zwischen A und B gekommen ist. Falls aber die Schüler A und B nebeneinander saßen und falls es während der Arbeit zu einer Kommunikation zwischen beiden Schülern gekommen ist, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass beide Schüler eine gute Note haben, leicht erhöht. Diese Form der Analyse führt man manchmal im Zusammenhang mit dem Börsengeschehen durch. An der Börse darf Insider-Wissen nicht weitergegeben werden, aber statistische Analysen legen nahe, dass dies bisweilen dennoch geschieht, ohne dass es im Einzelfall nachzuweisen wäre.

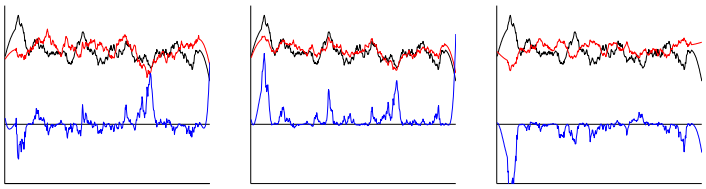


**Abb. 17.3**
Zum Begriff der Korrelation. Die roten und schwarzen Kurven oben sind Zufalls-Variablen. Schon die Betrachtung mit dem Auge zeigt, dass rot und schwarz links unkorreliert sind, in der Mitte korreliert sind, und rechts antikorreliert sind. Das Ausmaß der Korrelation quantifiziert man, indem man die Größe $< (A-\langle A\rangle)(B-\langle B\rangle)>$ berechnet (in blau unten). Die schwarze Linie ist die Null. *A* und *B* stehen für schwarz und rot.

Mathematisch erfasst man Korrelationen durch die Bedingung

Glg. 17.14

$$\left\langle \left(A-\langle A\rangle\right)\left(B-\langle B\rangle\right)\right\rangle \neq 0$$

*A* und *B* sind hier zwei Variablen, die einer Verteilung unterliegen. *A* und *B* waren ein Beispiel oben zwei Wahrscheinlichkeiten. Ausmultiplizieren von Glg. 17.14 ergibt

Glg. 17.15

$$\langle AB\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle \neq 0$$

Die Größen *A* und *B* sind also unkorreliert, wenn der Erwartungswert von *AB* das Produkt der Erwartungswerte von *A* und von *B* ist.

Wir vertiefen das Konzept von Korrelationen und ihren Konsequenzen für Zeit-gemittelte Wechselwirkungen anhand zweier Beispiele. Das erste Beispiel entstammt der Himmelsmechanik. Zu dem Gravitationspotential, in dem die Erde sich bewegt, trägt auch die Venus bei (Abb. 17.4). Die Venus bewegt sich aber ihrerseits, was die Rechnung verkompliziert. Man könnte in Gedanken die Masse der Venus gleichmäßig über ihre Bahn verteilen und so ein gemitteltes, zeitlich konstantes Potential errechnen. Dies würde dem Hartree-Fock-Verfahren entsprechen (Abschnitt 17.3). Dies Vorgehen greift aber insofern zu kurz, als dabei der Übertrag von Drehimpuls von der Venus auf die Erde nicht berücksichtigt wird. Wenn die Venus von innen an der Erde vorbeizieht, verlangsamt sie die Bewegung der Erde, solange sie hinter der Erde steht. Später, wenn sie vorbeigezogen ist, beschleunigt die Venus die Erde. Diese beiden Effekte heben sich nicht auf, weil der Dauer der Beschleunigung etwas länger ist, als die Dauer der Verlangsamung. Nach dem Ereignis hat die Venus Drehimpuls auf die Erde übertragen. Dies ist ein klassischer „Korrelations-Effekt“, den man nur erfassen kann, wenn man die *instantanen* (statt der zeitgemittelten) Positionen der Körper betrachtet.

Das zweite Beispiel stammt aus der Molekülphysik. Betrachte zwei frei drehbare Dipole in einem gewissen Abstand voneinander, die so häufig stoßen, dass in Bezug auf in Orientierung ein thermisches Gleichgewicht erreicht wird. Im Gleichgewicht gilt für die Wahrscheinlichkeit $p(\varepsilon)$, dass ein Molekül einen Zustand mit einer Energie $\varepsilon$ einnimmt, die Formel

Glg. 17.16

$$p(\varepsilon) = p_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Für einen elektrischen Dipol μ in einem elektrischen Feld $E$ ist die Energie gegeben als:

Glg. 17.17

$$\varepsilon = -\mu E$$

Übungsaufgabe: Leiten Sie Glg. 17.17 aus den Energien der beiden Ladungen des Dipols im elektrischen Feld her.

Für ein isoliertes Molekül ist der umgebende Raum Feld-frei und es sind alle Orientierungen gleich wahrscheinlich. Wenn sich jedoch zwei dieser Moleküle begegnen, sieht das eine Molekül das *instantane* Dipolfeld des anderen Moleküls. Die Boltzmann-Verteilung bewirkt dann, dass die günstige Orientierung etwas häufiger eintritt als die ungünstige. Diese günstige Orientierung stabilisiert wiederum jene Orientierung des zweiten Moleküls, die diese günstige Orientierung hervorgerufen hat. Diese Orientierungen sind transient, aber sie führen im zeitlichen Mittel zu einer Senkung der Energie beider Moleküle und damit zu einer Anziehung. Das zeitliche Mittel der Polarisation ist für jedes Molekül einzeln gleich null ($\langle P_i \rangle = 0$). Das Produkt der Polarisierung zweier Moleküle in einem nicht zu großen Abstand ist kleiner als null ($\langle P_i P_j \rangle < 0$ für $i \neq j$). Die *korrelierten* Orientierungen rufen eine Anziehung hervor. Diese Anziehung führt den Namen Keesom-Wechselwirkung.

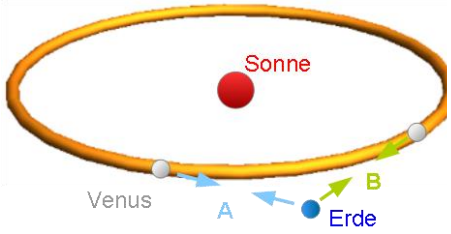



**Abb. 17.4**
Ein Beispiel für die Wirkung von Korrelationen aus der Himmelsmechanik. Um den Einfluss der Venus auf die Bewegung der Erde zu erfassen, könnte man ihre Masse in Gedanken über ihre Bahn verteilen. Bei dieser Darstellung wird nicht erfasst, dass die Venus die Erde beschleunigt, wenn sie innen an der Erde vorbeizieht.

Ein ähnliches Argument wird bisweilen vorgebracht, um die Londonsche Dispersionswechselwirkung zu begründen. Diese wirkt zwischen neutralen Atomen oder Molekülen. Dies Wechselwirkungspartner senken ihre Energie, indem sie korrelierte Dipolmomente ausbilden ($\langle P_i P_j \rangle < 0$ für $i \neq j$). Es besteht eine Analogie zu den zuvor betrachteten rotierenden Dipolen (besser: „taumelnden Dipolen“, die Dipole, welche der Keesom Wechselwirkung zugrunde liegen, reorientieren sich erratisch). Bei diesen „korrelierten Fluktuationen des Dipolmoments“ der neutralen Atome handelt es sich allerdings um Quantenfluktuationen. Diesen Fluktuationen liegt keine zeitliche Variabilität der Elektronendichte-Verteilung zugrunde, genauso wie einer Unschärfe $\Delta x$ in der Unschärfe-Relation keine schnelle, irreguläre Bewegung des Elektrons im Intervall $\Delta x$ zugrunde liegt. (Im Falle der Keesom-Wechselwirkung gibt es diese schnelle Bewegung sehr wohl.) Weil der Wechselwirkung keine echte Bewegung von Elektronen zugrundeliegen, darf man sich die Dipole nicht als klassische Dipole vorstellen. Zu jedem Zeitpunkt ist zwar der Erwartungswert des Produktes $\langle P_i P_j \rangle$ kleiner null. Die einzelnen Erwartungswerte $\langle P_i \rangle$ und $\langle P_j \rangle$ *sind* aber null.

### *17.5 Dichtefunktional-Theorie*

Es gibt neben dem „Möller-Plesset-Verfahren“ und den „coupled-cluster-Methoden“ einen dritten Weg, der mit wesentlich weniger Rechenaufwand einhergeht. Die „Dichtefunktional-Theorie“ (DFT) ist von der Vorgehensweise her dem Hartree-Fock Verfahren ähnlich. Im Rahmen der DFT ersetzt man das

Potential $V(r)$ durch ein effektives Potential $v_{eff}$, welches der Austausch-Wechselwirkung und den Korrelationen Rechnung trägt. Man ersetzt die Schrödinger-Gleichung durch die Gleichung

Glg. 17.18

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) - \epsilon_j\right)\varphi_j(r) = 0$$

Die komplexen Funktionen $\varphi_j(r)$ heißen in diesem Zusammenhang „Kohn-Sham-Funktionen“ (statt: Orbitale, wie in der Schrödinger-Gleichung). Die Berechnung von $v_{eff}$ baut auf der Elektronendichte $n(r)$ auf. Die Gesamt-Elektronendichte erhält man aus der Summe der Elektronendichten der Kohn-Sham-Funktionen:

Glg. 17.19

$$n(r) = \sum_{j=1}^{N} \left|\varphi_j(r)\right|^2$$

Für $v_{eff}$ schreibt man:

Glg. 17.20

$$v_{\text{eff}}(r) = v(r) + \int \frac{n(r)}{|r - r'|}\,\mathrm{d}^3 r' + v_{\text{xc}}(r)$$

Der erste Term $v(r)$ ist das externe Potential, das im Wesentlichen die Anziehung der Elektronen durch die Atomkerne beschreibt. Der zweite Term beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander (Hartree-Term). Der dritte Term $v_{xc}$, das sogenannte Austausch-Korrelations-Potential („x“ für Englisch „exchange“, „c“ für „correlation“), soll für die korrekte Behandlung des Viel-Elektronen-Systems sorgen.[139] Der Term $\nu_{xc}$ erzeugt den Geschwindigkeitsvorteil. Konventionell startet man von Hartree-Fock und bringt dann die Korrekturen an, die durch exchange und correlation nötig werden. Es gibt viele verschiedene Vorschläge dafür, wie $v_{xc}(r)$ zu errechnen sei. Neben der lokalen Elektronendichte kann z.B. auch der Gradient der Elektronendichte eingehen.

Der Dichtefunktional-Theorie liegt ein Theorem von Hohenberg und Kohn zugrunde, demgemäß die Dichtefunktional-Theorie – wenn man das korrekte Funktional wählt – zu denselben Orbitalen führt wie die Schrödinger-Gleichung. Leider ist dieses "korrekte Funktional“ nicht bekannt. Solange man dieses korrekte Funktional nicht kennt, wählt man approximative Funktionale und optimiert an gut bekannten Modellsystemen. Für diese relativ einfachen Systeme kann man die DFT-Ergebnisse mit den (besseren) Ergebnissen von ab initio Rechnungen (z.B. erhalten mit der coupled cluster Methode) vergleichen. Je nach Problemklasse findet man verschiedene optimale Funktionale. Nachdem man sein Funktional gegen die Modellsysteme geeicht hat, wendet man die DFT mit diesem Funktional auf größere Moleküle (allgemeiner: größere Systeme) an, welche den genaueren Rechnungen nicht zugänglich sind. Es muss betont werden, dass hier eine gewisse Empirie ins Spiel kommt. Die Funktionale sind nicht anhand mathematischer Schlussweise ab initio hergeleitet. Sie werden durch den Erfolg an den Modellsystemen gerechtfertigt.

### *17.6 Molekulardynamische Rechnungen*

Mit Computer-Chemie ist meistens – aber nicht immer – Quantenchemie gemeint. Für Rechnungen, die viele Moleküle betreffen, werden bisweilen zunächst mit quantenchemischen Methoden bestimmte

---

[139] Die drei letzten Gleichungen und der umgebende Text sind entlehnt aus de.wikipedia.org/wiki/Dichtefunktionaltheorie_(Quantenphysik)

Wechselwirkungspotentiale berechnet und dann anschließend die Bewegung der Moleküle in diesen Potentialen *klassisch* vorhergesagt. Man löst die Gleichung „$F = ma$“, so wie man das für die Planetenbewegung auch tun würde. Meist führt man dann noch Zufallskräfte ein. Dieses Gebiet führt den Namen Molekulardynamik. Die Molekulardynamik spielt in der computational materials science eine große Rolle.

## 18 Wahrscheinlichkeit und Entropie

Wir haben es in der Physikalischen Chemie oft mit unvollständigem Wissen zu tun. Diesen Sachverhalt per se teilt die Physikalische Chemie mit allen anderen Wissenschaften, insbesondere auch mit den Sozialwissenschaften. Im Unterschied zu den Sozialwissenschaften gibt es in der Physikalischen Chemie einen etablierten Formalismus, mit Unwissen umzugehen. Das hat zwei Gründe. Erstens ist die Grenze zwischen dem, was man weiß, und dem, was man nicht weiß, meistens recht klar. In der QM fehlen oft (aber natürlich nicht immer) die Phaseninformation und die Information über die Verschränkung (Abschnitt 9.4.3). In der statistischen Mechanik fehlt oft die Information über die Mikrozustände (Abschnitt 9.4.2). Zweitens ist das Unwissen oft vollkommen in dem Sinne, dass man Wahrscheinlichkeiten relativ einfach ausrechnen kann und dass man aus diesen Wahrscheinlichkeiten weitere Schlüsse ziehen kann. Das ist in den Sozialwissenschaften anders. Man kann schlecht vorhersagen, wie sich Menschen verhalten werden, wenn sie an einem Zigaretten-Automaten vorbei gehen. Nun aus diesem Unwissen zu schließen, dass genau die Hälfte der Probanden Zigaretten kaufen wird, wäre gewagt. Bei einem Ensemble von Spins liegen die Dinge günstiger. Wenn kein Magnetfeld anliegt und wenn eine Messung der *z*-Komponente der Spins bevorsteht, darf man vermuten, dass die Hälfte der Spins nach oben zeigen wird. Wenn man einem Ensemble aus Spins bei Raumtemperatur und abgeschaltetem Magnetfeld ein wenig Zeit gibt, stellt sich vollkommene Unordnung ein und alle Mikrozustände sind gleich wahrscheinlich.

Vorgreifend seien die Ergebnisse dieses Abschnitts zusammengefasst:

a) Auch in klassischen Welt gibt es für abgeschlossene Systeme einen Zufall im dem Sinn, dass eine zukünftige Entwicklung nicht antizipiert werden kann, weil der gegenwärtige Zustand nur mit endlicher Genauigkeit bekannt ist.

b) Auch in der klassischen Welt steigt die Entropie, wenn man im Rahmen eines coarse-graining Prozess Teil-Informationen eines Systems ignoriert.

c) Auch in der klassischen Mechanik sind manche Fragen nicht sinnvoll. Die Entropie quantifiziert Wissen, dass man haben könnte aber nicht hat.

d) Auch in der klassischen Welt beeinflusst eine Messung ein System. Um einen Ball zu sehen, muss man ihn beleuchten und dabei erwärmt er sich (ein wenig).

e) Die Quantenmechanik ist zunächst eine Wellenmechanik. Das ändert aber nichts an den Aussagen a-d.

f) In der Quantenmechanik gibt es Verschränkungen, will sagen, Komposit-Systeme, welche als Ganze in einem wohldefinierten (reinen) Zustand sind, ohne dass eine solche Aussage auch über die Teilsysteme möglich wäre.

g) Auch in der Quantenmechanik steigt die Entropie an, wenn man im Rahmen eines coarse-graining Prozess Teil-Informationen eines Systems ignoriert. Zu diesen Teil-Informationen gehören die Verschränkungen.

h) Der quantenmechanische Messprozess beeinflusst das System oft in der Weise, dass eine Phasenbeziehung zu anderen Teilsystemen, mit denen eine Verschränkung besteht, so kompliziert wird, dass das Wiederherstellen einer Ausgangssituation unmöglich wird und die Fähigkeit zur Interferenz verloren geht. Wenn man sich in einer Messung nur für den Zeiger, nicht aber den Rest des Apparats interessiert, ignoriert man die Verschränkungen.

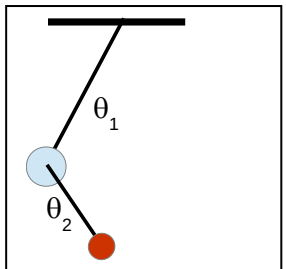


**Abb. 18.1**
Das Doppelpendel

i) Die Verschränkungen sind nicht-lokal. Der Messprozess ist nicht-lokal.

### *18.1 Unberechenbarkeit von Trajektorien in der klassischen Physik*

Wir besprechen zunächst, warum so oft nur Wahrscheinlichkeiten für zukünftige Ereignisse angegeben werden können, obwohl die mikroskopischen Gesetze der Physik deterministisch sind. Wir beginnen

mit der klassischen Physik und behandeln zunächst nicht ein Viel-Teilchen-System, sondern das Doppelpendel aus Abb. 18.1.[140] (Verwechseln sie nicht das Doppelpendel mit dem gekoppelten Pendel aus Abb. 11.5.) Das Doppelpendel hat zwei dynamische Variablen, nämlich die Winkel $\theta_1$ und $\theta_2$. Wesentlich ist, dass die Rückstellkraft eine nichtlineare Funktion der Winkel ist. Das ist am schnellsten anhand des Einfachpendels erklärt. Dort ist die Rückstellkraft (genau genommen: das betreffende Drehmoment) gegeben durch $mgl \sin\theta$. $m$, $g$ und $l$ sind die Masse des Pendels, die Erdbeschleunigungskonstante ($g = 9.81$ m/s$^2$) und die Länge des Pendels. Bei kleinen Winkeln gilt $\sin\theta \approx \theta$ und das System verhält sich nahezu linear. Das sieht man daran, dass die Frequenz nahezu unabhängig von der Maximal-Auslenkung ist. Wie gesagt: Dies gilt nur bei kleinen Auslenkungen. Bei großen Auslenkungen sinkt die Frequenz mit steigender Amplitude.

Beim Doppelpendel gibt es neben den Nichtlinearitäten *zwei* gekoppelte Variablen. Diese beiden Sachverhalte führen im Zusammenwirken zu chaotischem Verhalten. *Mit chaotischem Verhalten ist gemeint, dass kleine Veränderungen in den Anfangsbedingungen große Veränderungen in der Trajektorie nach sich ziehen*. Chaotische Systeme entziehen sich der Vorhersagbarkeit, weil man die Anfangsbedingungen nicht genau genug kennen kann. Das chaotische Verhalten des Doppelpendels führt man sich am besten anhand der Videos auf dem Netz vor Augen.[141] Beim Doppelpendel tritt das Chaos besonders schnell ein, wenn die Winkel groß sind. Je größer die Winkel, desto größer die Konsequenzen der Nichtlinearitäten (die Konsequenzen der Tatsache, dass $\sin\theta \neq \theta$). Bei Viel-Teilchen-Systemen (wie z.B. Gasen) stellt sich Chaos noch wesentlich schneller ein als beim Doppelpendel, aber Chaos per se ist nicht an große Teilchenzahlen geknüpft. Ein anderes berühmtes Beispiel für chaotisches Verhalten ist das Wetter. Gemäß dem „Schmetterling-Effekt" kann der Flügelschlag eines Schmetterlings am Amazonas einen Tornado in Texas auslösen.[142] Zumindest stellt sich die Frage, ob es so sein könnte, und die Frage allein hat dem Effekt diesen Namen gegeben.

Wenn sich die zukünftige Entwicklung eines Systems der Vorhersage entzieht, muss man zwei Situationen unterscheiden. Bisweilen gibt es im Langzeit-Grenzfall bestimmte bevorzugte Konfigurationen. Man spricht auch von „Attraktoren".[143] Manchmal wird ganz einfach ein Fixpunkt eingenommen. Manchmal gibt es einen periodischen „Limit-Cycle". So ist es bei manchen Maschinen nach dem Einschalten. Manchmal sind die Attraktoren auch ganz erfrischend kompliziert. Eine fundamental andere Situation ist die Ergodizität. In diesem Fall gibt es solche Attraktoren eben nicht. Das System kommt im Laufe der Zeit allen denkbaren Zuständen beliebig nahe. In diesem Sinne sind alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich. Dieser letzte Fall ist der Ausgangspunkt der statistischen Thermodynamik. Mit „Chaos" ist oft der erste Fall gemeint. Wenn man das Verhalten des idealen Gases als „chaotisch" bezeichnet, besteht hier die Gefahr eines Missverständnisses.

Wie das Beispiel oben zeigt, gibt es Unvorhersehbarkeit auch in der klassischen Mechanik. Unvorhersehbarkeit wird oft mit der QM in Verbindung gebracht, weil das Ergebnis eines Messprozesses unvorhersehbar ist, falls das System vor der Messung nicht in einem Eigenzustand zu dem betreffenden Operator

---

[140] Kirchenglocken – bestehend aus der Glocke selbst und dem Klöppel – sind Doppelpendel. Die leichte Unregelmäßigkeit, mit der beim Läuten der Klöppel an die Glocke schlägt, wird als charakteristisch empfunden.

[141] de.wikipedia.org/wiki/Doppelpendel

[142] E.N. Lorenz, *Predictability: Does the flap of a butterfly's wings in Brazil set off a tornado in Texas?*, Titel des Vortrags im Jahr 1972 während der Jahrestagung der American Association for the Advancement of Science; laut Science 320, 2008, S. 431, s. auch de.wikipedia.org/wiki/Schmetterlingseffekt

[143] Bisweilen werden solche bevorzugten Konfiguration irgendwann auch wieder verlassen. So geschieht es mit den „Resonanzen" in der Planetenbewegung.

war. Es gibt bezüglich des Anwachsens der Entropie (des Anwachsen unseres Unwissens) einen charakteristischen Unterschied zwischen der klassischen Mechanik und der QM. Dieser liegt in den „verschränkten Zuständen“ begründet (Abschnitt 18.8). Das Anwachsen der Entropie als solches gibt es auch in der klassischen Mechanik auch; die Wurzeln sind ähnlich denen der QM.

Wir machen hier keine Aussage darüber, ob die Natur als solche deterministisch ist oder nicht. Postuliere einen Dämon, welcher die Positionen und Geschwindigkeiten aller Teilchen im Universum mit unendlicher Genauigkeit kennt: Kann dieser Dämon in die Zukunft schauen? Falls er das könnte: Würde es dann Sinn machen, im Rahmen einer fortgesetzten willentlichen Anstrengung aller Unvernunft die Stirn zu bieten? Das ist eine diffizile Frage. Wir nehmen hier einen pragmatischen Standpunkt ein und betrachten uns selbst nicht als Teil des Systems, welches wir betrachten. Wir beobachten Moleküle, Stoffe, Maschinen und technische Systeme und (grundsätzlich) sogar andere Menschen, deren gegenwärtigen Zustand wir nur mit endlicher Genauigkeit kennen und deren zukünftiges Verhalten wir nur partiell antizipieren können. Weil es die Gesetze der Statistik gibt, können wir aber gleichwohl *Wahrscheinlichkeits-Aussagen* treffen.

Die gesamte Naturwissenschaft hat diese pragmatische Einstellung zur Basis. Sie ist an denkende Subjekte gebunden. Der hypothetische allwissende Dämon steht außerhalb dieses Konzepts. Dieser Vorbehalt ist – wie man an der statistischen Mechanik sieht – keinesfalls ein Ausdruck der Bescheidenheit. Die Unterscheidung zwischen „Wesentlichem“ („relevanten“, Erdlingen zugänglichen Daten) und „Unwesentlichem“ („irrelevanten“, Erdlingen unzugänglichen Daten) ist konstitutiv für unser Naturverständnis.

Merke

- Die Zukunft vorherzusagen, ist dann schwierig, wenn kleine Veränderungen der Anfangs-Bedingungen zu großen Veränderungen in der Gestalt der Trajektorien führen.
- Eine solche Situation verlangt nichtlineare Differentialgleichungen (z.B. nichtlineare Relationen zwischen Ort und Kraft).
- Unvorhersehbarkeiten gibt es sowohl in der klassischen Mechanik als auch in der QM. Die Wurzeln der Unvorhersehbarkeit sind ähnlich.

### *18.2 Entropie*

An dieser Stelle müssen wir Unwissen quantifizieren und die Entropie einführen. Betrachte ein Teilchen, welches $\Omega$ verschiedene Zustände einnehmen kann und welches sich in jedem dieser Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit aufhält. Für diesen Fall ist die Entropie definiert als

Glg. 18.1

$$S = k_B \ln \Omega$$

Der Faktor $k_B$ sorgt lediglich dafür, dass die Temperatur später die Einheit von Kelvin erhält.[144] Der Logarithmus hat eine tiefliegendere Bedeutung. Wenn wir zwei unterscheidbare Teilchen A und B betrachten, dann ist die Gesamt-Anzahl der Zustände dieser beiden Teilchen das *Produkt* aus $\Omega_A$ und $\Omega_B$. Betrachte drei Spins mit je zwei Zuständen (|↑> und |↓>). Für das Gesamtsystem gibt es 8 Zustände ($2^3$ Zustände, nicht etwa 2×3 Zustände), nämlich die Zustände |↑↑↑>, |↑↑↓>, |↑↓↑>, |↑↓↓>, |↓↑↑>, |↓↑↓>, |↓↓↑> und |↓↓↓>. Daran hat man sich gewöhnt, aber es nicht trivial. $\Omega$ ist *multiplitativ* unter Zusammenfügung von Systemen. Weil das so ist, ist $\Omega$ keine „extensive Größe“. Extensive Größen sind additiv, wenn Systeme

[144] Die Temperatur ist definiert über die Relation $1/T = \mathrm{d}S/\mathrm{d}U$.

zusammengeführt werden. Die Energie, das Volumen und die Stoffmenge sind extensive Größen. Man könnte durchaus ein Unwissen über den mikroskopischen Zustands eines Systems mit der Zahl Ω quantifizieren, aber es ist geschickter, stattdessen eine extensive Größe zu verwenden. Diese extensive Größe ist die Entropie *S*, definiert als $S = k_B \ln \Omega$. Beim Zusammenfügen zweier Systeme A und B ist *S* additiv.[145] Es gilt $S_{tot} = k_B \ln(\Omega_A \cdot \Omega_B) = k_B(\ln \Omega_A + \ln \Omega_B) = S_A + S_B$.

Wir betrachten im Folgenden ein System, welches Ω verschiedene Zustände einnehmen kann, welches diese Zustände aber *nicht* mit gleicher Wahrscheinlichkeit einnimmt. Das System könnte eine Position in einem Text mit 26 verschiedenen möglichen Buchstaben sein. Dabei ist das „e" häufiger – und deshalb wahrscheinlicher – als das „y". Es könnte sich auch um einen Spin einem starken Magnetfeld handeln. Im letzteren Fall könnte der Zustand $|\downarrow\rangle$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.1% auftreten und der Zustand $|\uparrow\rangle$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 99.9%. Intuitiv ist klar, dass unser Unwissen über dieses System geringer ist als unser Unwissen über ein System, bei welchem alle Zustände gleich wahrscheinlich sind. Um dieser Intuition mathematisch Rechnung zu tragen, benötigen wir eine Präzisierung des Begriffs der Entropie. Für den Fall, dass nicht alle Zustände gleich wahrscheinlich sind, ist die Entropie definiert als

Glg. 18.2

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

Das negative Vorzeichen bewirkt, dass die Entropie größer ist als null. Beachten Sie, dass alle $p_i$ kleiner oder gleich 1 sind und deshalb der $\ln p_i$ kleiner oder gleich null ist. Wahrscheinlichkeiten von 0 sind kein Problem, obwohl der Logarithmus $-\infty$ ist. Der Grenzwert von $p_i \ln p_i$ ist null, weil im Grenzübergang $p_i \to 0$ der Wert von $p_i$ schneller zu 0 strebt als $\ln p_i$ nach $\infty$ strebt.

Wir überzeugen uns zunächst davon, dass Glg. 18.2 für den Fall, dass alle Zustände gleich wahrscheinlich sind, zu Glg. 18.1 führt. Für diesen Fall sind alle $p_i$ gleich $1/\Omega$ und die Entropie wird zu

Glg. 18.3

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega$$

Im zweiten Schritt wurde benutzt, dass die Anzahl der Summanden gleich Ω ist.

Glg. 18.2 begründet man am einfachsten ausgehend von Glg. 18.1, indem man von $\ln p$ zu $\langle \ln p \rangle$ übergeht. Diesen Übergang betrachten wir hier als plausibel und begründen ihn nicht im Detail

Glg. 18.4

$$S = k_B \ln \Omega = -k_B \ln \frac{1}{\Omega} = -k_B \ln p = -k_B \langle \ln p \rangle = -k_B \sum p_i \ln p_i$$

Die Definition der Entropie wie in Glg. 18.2 enthält Schwierigkeiten, die man nicht sofort erkennt. Die erste ist, dass die Definition eine bestimmte Anzahl von diskreten Zuständen voraussetzt. Wir werden in Abschnitt 18.1 ein Argument aus der klassischen Mechanik betrachten, wo diese Frage von Bedeutung

---

[145] Für ein homogenes Medium ist die Entropie als extensive Größe proportional zum Volumen. Für schwarze Löcher ist die Entropie proportional zur *Oberfläche*. Dies ist der Inhalt des berühmten Bekenstein-Hawking-Theorems. Das Bekenstein-Hawking Theorem folgt aus allgemeinen thermodynamischen Betrachtungen. Jede mikroskopische Theorie der Quantengravitation wird in einem ersten Schritt daraufhin getestet, ob sie die Bekenstein-Hawking-Bedingung erfüllt. (Auch am Anfang der QM stand mit der UV-Katastrophe eine thermodynamische Überlegung.)

sein wird. In der klassischen Mechanik ist ein Zustand ein Punkt in einem kontinuierlichen „Phasenraum". Aus der Summe in Glg. 18.2 wird dann ein Integral mit der Einheit einer Wirkung (der Dimension von Ort × Impuls). Aus diesem Integral kann man nicht einfach eine Zahl machen. Das kann als eine Umständlichkeit gelten; es ist kein fundamentales Problem.

Die Definition aus Glg. 18.2 setzt weiterhin voraus, dass es einen klaren Begriff eines Zustands gibt. Ein Beispiel für eine (Unter-)System mit verschiedenen möglichen Zuständen ist eine Position in einem Text, die von 26 möglichen Buchstaben eingenommen werden kann. Man könnte aber auch die Wörter als die Systeme wählen und als Zustände die Einträge eines Lexikons (zum Beispiel die 145 000 Einträge des Duden) zulassen. Der Begriff des „Zustands" gibt auch in der QM Anlass zu vertiefenden Betrachtungen. In der QM führen solche Überlegungen – bei aller zugestandenen Komplexität – zu klaren Antworten. Bei der Bewertung der Negentropie eines Textes[146] unter Beachtung des Vorwissens von Sender und Empfänger werden immer Unwägbarkeiten bleiben. In der QM gibt es einen Formalismus, der – wenn konsequent umgesetzt – eine eindeutige Berechnung der Entropie zulässt.

Die Definition der Entropie in Glg. 18.2 setzt weiterhin eine Verständnis des Ausmaßes des eigenen Unwissens voraus. Dieses Verständnis ist nötig, um Wahrscheinlichkeiten angeben zu können. Das eigene Unwissen hängt davon ab, welche (meistens makroskopische) Parameter für das betreffen System zur Verfügung stehen und in welchem Umfang diese bekannt sind. Die Entropie eines Spin-Systems könnte man für gegebene schmale Intervalle von Druck und Temperatur betrachten, man könnte sie auch für gegebene schmale Wertebereiche von Druck, Temperatur und Magnetisierung betrachten. Das Ergebnis ist verschieden. Etwas technischer ausgedrückt, verlangt die Definition der Entropie ein „Relevanz-Konzept".[147] Das Relevanz-Konzept trennt die bekannten von den unbekannten Größen. Meistens gibt es ein stilles Vorverständnis über die relevanten Parameter (Druck, Temperatur, …). Ein berühmtes Beispiel für eine scheinbare Abnahme der Entropie, welche entsteht, wenn Wissen über ein System vernachlässigt wird, ist das Hahn'sche Echo.

<u>Merke</u>

- Die Entropie quantifiziert behebbares Unwissen.
- Für ein System mit einer Anzahl Ω von gleich wahrscheinlichen Zuständen ist die Entropie gegeben als $S = k_B \ln\Omega$.
- Falls nicht alle Zustände gleich wahrscheinlich sind, ist die Entropie gegeben als $S = -k_B \Sigma p_i \ln p_i$.
- Die Entropie ist eine extensive Größe.

### *18.3 Klassische Physik: Anwachsen der Entropie im Rahmen eines des coarse graining Prozesses*

Das Doppelpendel ist insofern ein etwas spezielles System, als es erstens nur zwei dynamische Variablen hat, und als es zweitens ein System mit Reibung ist und die Bewegung deshalb nach einer gewissen Zeit zur Ruhe kommt. Wir betrachten im Folgenden ein Viel-Teilchen-System, z.B. ein Gas. Dieses kommt nicht zur Ruhe. Bei Viel-Teilchen-Systemen stellt sich Ergodizität oft schnell ein. Auch hier ist das Vorliegen von nichtlinearen Kraft-Abstands-Relationen eine Vorbedingung für eine Unvorhersehbarkeit. Solche Nichtlinearitäten findet man z.B. bei Stößen. Man findet sie z.B. nicht (oder fast nicht) in Defekt-armen Kristallen nahe dem absoluten Nullpunkt. In solchen Kristallen gibt es Gitterschwingungen (Phononen), aber diese Phononen koppeln nur schwach miteinander

[146] Negentropie ist negative Entropie. Negentropie meint Unordnung, die vorliegen könnte, aber nicht vorliegt. Negentropie ist ein Maß für den Informationsgehalt eines Textes.

[147] H.D Zeh; Die Physik der Zeitrichtung, Springer 1984

und sie propagieren lange ungestört geradeaus. Deshalb ist die Zukunft eines solchen Kristalls besser vorherzusagen als die Zukunft eines Gases. (Mit „Zukunft“ sind hier aber Zeiträume im Sub-Sekunden-Bereich gemeint.)

In der klassischen Mechanik wird der Zustand eines Systems bestimmt durch die Angabe der Orte und Impulse aller Partikel. Der betreffende Raum (der „Phasenraum“) hat 6*N* Dimensionen. *N* ist dabei die Teilchen-Anzahl; es gibt je 3 Dimensionen für Ort und Impuls. Wir betrachten in Abb. 17.2 einen zweidimensionalen Schnitt durch diesen Raum. Beachten Sie: Das *gesamte* System wird durch *einen* Punkt im Phasenraum spezifiziert. Es ist nicht etwa so, dass jedes Partikel einen Punkt darstellen würde.

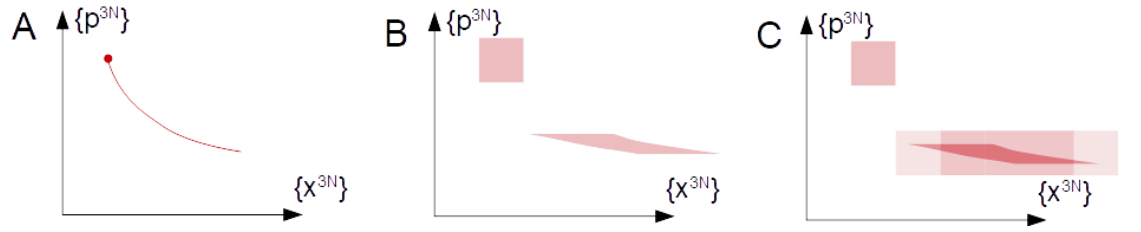



**Abb. 18.2**
A: Aus einem Punkt im Phasenraum (einem Mikrozustand), wird unter der Wirkung der dynamischen Gesetze eine Linie.
B: Aus einer Kachel im Phasenraum (einem Mikrozustand, der mit einer gewissen Ungenauigkeit bestimmt wurde), wird ein elongiertes Gebilde, welches schlanker ist, als die ursprüngliche Kachel war.
C: Wenn man dieses schlanke Gebilde mit derselben Genauigkeit vermessen will, mit der auch die ursprüngliche Kachelvermessen wurde, muss man über das Gebilde neue Kacheln legen und diesen Kacheln Wahrscheinlichkeitsdichten zuordnen. Bei diesem coarse graining Prozess steigt die Entropie.

Nachdem wir die Anfangsbedingung des Systems nur mit endlicher Genauigkeit kennen, müssen wir sie als eine Fläche (genauer: als ein Teilvolumen) in den Phasenraum einzeichnen. Dies ist der graue Bereich links oben in Abb. 17.2. Der Bereich ist hier mit scharfen Grenzen gezeichnet; es könnte auch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung mit weichem Rand sein. Unsere begrenzte Kenntnis nimmt hier übrigens die Form eines Produkts von Orts-Unschärfe und Impuls-Unschärfe an. Die grau markierten Fläche in Abb. 17.2 hat die Dimension einer „Wirkung“ (Joule·Sekunde), genau wie das Planck’sche Wirkungsquantum. In der QM muss die graue Fläche in Abb. 17.2 mindestens die Größe $\hbar/2$ haben. In der klassischen Mechanik kann diese Fläche auch kleiner sein, aber sie kann nicht null sein, denn wir können nicht mit unendlicher Genauigkeit messen.

Boltzmann führte zur Quantifizierung des Unwissens, welches sich durch die endliche Größe dieses Kreises ergibt, die Größe *H* ein. Sei *f* die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, dass das System einen bestimmten Satz von Orten und Impulse einnimmt. *H* ist definiert als[184]

Glg. 18.5

$$H = -\int f \ln f \, d\Gamma$$

dΓ ist hier das infinitesimale Phasenraumvolumen. Das Integral läuft über den gesamten Phasenraum. *H* hat eine Verwandtschaft mit der Entropie (ist aber nur für das ideale Gas identisch mit ihr).

Im Laufe der Zeit wird der Zustand des Systems durch den Phasenraum wandern. Dabei verändert der kleine Kreis seine Form. Er wird zu einem verschlungenen Gebilde. *Das Volumen dieses Gebildes bleibt aber* – gemäß des Satzes von Liouville – *unverändert*. Deshalb bleibt auch die Größe *H*

zeitlich unverändert. *H* bleibt konstant, solange wir die Wahrscheinlichkeitsverteilung *f* so fortschreiben, wie die dynamischen Gleichungen des Systems es verlangen. Das ist aber nicht sinnvoll, weil die filigrane Struktur, die sich nach einiger Zeit ergibt, nicht experimentell vermessen werden kann. Zu einem bestimmten Zeitpunkt kommt man um ein „coarse graining“ nicht herum. Man teilt den Phasenraum auf in Parzellen, welche in ihrer Größer der Messgenauigkeit entsprechen.[148] Dann mittelt man die Wahrscheinlichkeitsdichte über diese neuen Zellen. Erst in diesem Moment steigt der Wert von H. [149]

Eine Randbemerkung: Das coarse graining begründet *nicht* den Unterschied zwischen Vergangenheit und Zukunft, es konstituiert keinen Zeitpfeil. Wenn man dem in Abb. 17.2 skizzierten Argument folgt, ist die Vergangenheit in ähnlicher Weise ungewiss wie die Zukunft.

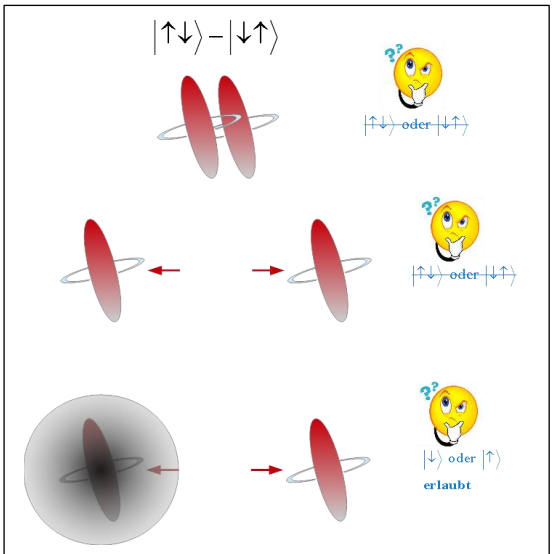



**Abb. 18.3**
Die Zigarren seien Spins in einem verschränkten Zustand, welche sich voneinander entfernen. Solange der Beobachter *beide* Spins im Blick hat, ist die Frage „|↑↓> oder |↓↑>“ nicht zu beantworten. Sobald er das linke Teilchen aus dem Blick verliert, *ist* die Frage „|↑> oder |↓>“ in Bezug auf das rechte Teilchen beantwortbar.

Merke

- Die Entropie steigt dann und nur dann an, wenn ein coarse graining vorgenommen wird.

### *18.4 Quantenmechanik: Anwachsen der Entropie, wenn Verschränkungen ignoriert werden*

In Abschnitt 18.8 wird die Entropie in der QM anhand der Dichtematrix behandelt. Die Dichtematrix ist für die Physikalische Chemie fundamental. Man kann aber das Anwachsen der Entropie und die Verschränkungen – mit ein wenig Händewedeln – auch ohne die Dichtematrix in Worte fassen. Das geschieht im Folgenden.

Betrachte einen Strahl von Partikeln mit Spin 1/2. Achtung: Es handele sich um ein Ensemble, nicht um ein einzelnes Partikel. Der Strahl durchlaufe eine Messvorrichtung für die *z*-Komponente des Spins: Das Messergebnis sei je zur Hälfte $\sigma_z = +\hbar/2$ und $\sigma_z = -\hbar/2$. Ein solches Ergebnis kann verschiedene Ursachen haben. Möglicherweise sind alle Spins vor der Messung in einem Eigenzustand zum $\sigma_z$-Operator, aber eben je zur Hälfte in den Eigenzuständen zu den Eigenwerten $+\hbar/2$ und $-\hbar/2$. Diese Situation nennt man einen *gemischten Zustand*. (Der Begriff “Zustand” bezieht sich hier auf das Ensemble.) Man weist diesem Zustand die Entropie $Nk_B \ln(2)$ zu. *N* ist die Anzahl der Partikel; 2 ist die Anzahl der beiden (gleich wahrscheinlichen) Einstellungen. Es könnte aber auch sein, dass die Partikel alle vor der Messung in einem Eigenzustand zum $\hat{\sigma_x}$-Operator mit dem

[148] Die Parzellen werden normalerweise quadratisch sein. Grundsätzlich könnte man ja den Raum auch in schmale Streifen aufteilen oder mit filigranen Fäden überdecken. Dass die Parzellen eher kompakt sind hängt mit den Messmöglichkeiten zusammen. Quadrate oder Kreise ergeben sich, wenn die Messungen lokal erfolgen. Diese Lokalität bestimmt unser Denken ganz wesentlich. Man mag dies als ein Vorurteil betrachten, aber diesem Vorurteil können wir nicht ausweichen. Wenn wir in unserer Umwelt nach Mustern suchen um sie zu ordnen, erscheint uns ein großer roter Fleck immer bedeutsamer als zwei kleine rote Flecken. Dieses Problem stellt sich auf Quantenebene erneut in Form der „preferred basis“, also der Frage, in welche Zustände hinein ein Quantenobjekt bei einer Messung bevorzugt kollabiert (s. auch Abschnitt 5.2). Messungen haben eine Tendenz, die untersuchten Körper zu lokalisieren (will sagen, die Breite des Wellenpakets zu reduzieren).

[149] Dieses Argument geht auf Gibbs zurück, nicht auf Boltzmann. Gibbs hat im Kern ein Relevanzkonzept postuliert, Boltzmann nicht. Man spricht auch vom „Gibbs’schen H-Theorem“, obwohl Gibbs diesen Begriff nicht verwandt hat. Das „Boltzmann‘sche H-Theorem“ ist diffizil und kein rigoroser Beweis für den zweiten Hauptsatz.

gleichen Eigenwert sind (also nicht Eigenzustände zu $\hat{\sigma_z}$ sind). Es handelt sich dann um eine kohärente Überlagerung von $|\uparrow>$ und $|\downarrow>$. Dies ist ein sogenannter *reiner Zustand* (Abschnitt 18.8). Die Entropie dieses Ensembles (vor der Messung von $\sigma_z$) ist Null. Weil die Messungen von $\sigma_z$ nicht an Eigenzuständen zu $\hat{\sigma_z}$ ausgeführt werden, ergeben sie nicht immer das gleiche Ergebnis. Die beiden oben genannten Situationen kann man voneinander unterscheiden, indem man $\sigma_x$ misst. Wenn man nur $\sigma_z$ misst, kann man sie nicht unterscheiden, aber diese Beschränkung ist unnötig.

Soweit zu reinen Zuständen (mit der Entropie Null) und zu gemischten Zuständen (mit einer Ent-

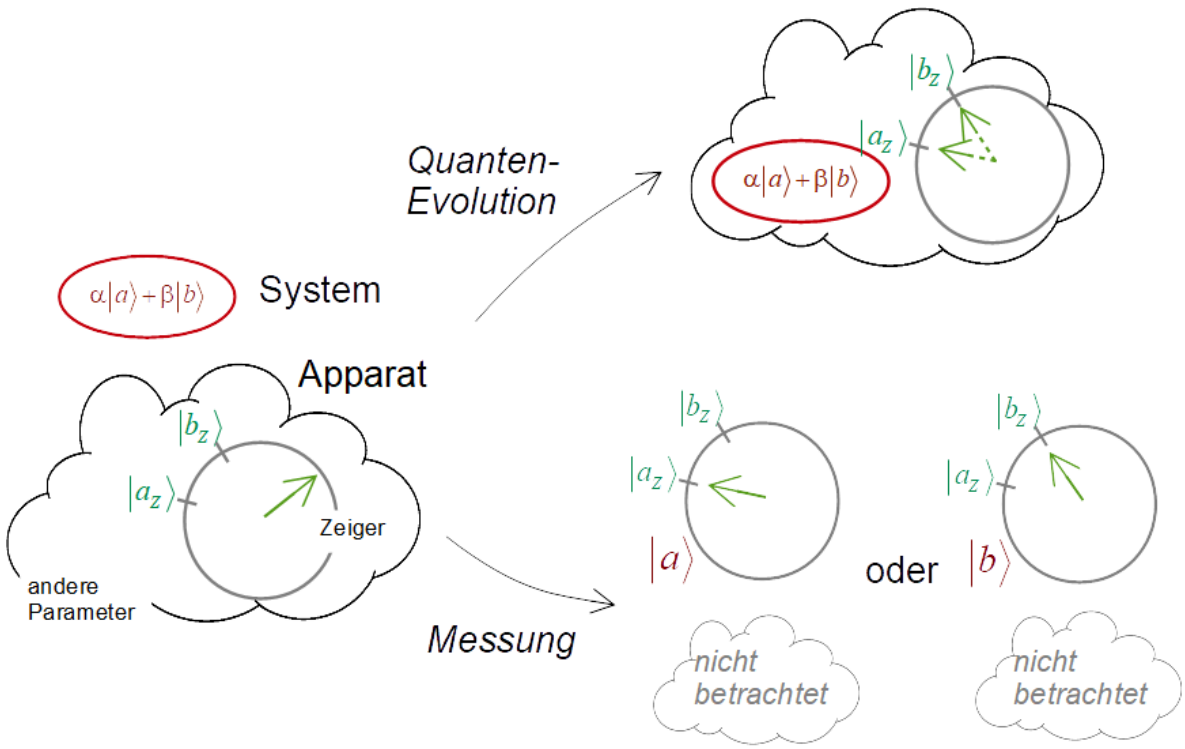



**Abb. 18.4**
Zum Mess-Prozess nach von Neumann.
Das System befinde sich zunächst in einer Superposition. Die Gesamtheit von System und Apparat (mit Zeiger und allen anderen Parametern des Apparats) ist nach der Messung ebenfalls in einer Superposition. Wenn man aber die Augen vor den "anderen Parametern" verschließt, sind System und Zeiger (*gemeinsam*, das ist der wesentliche Aspekt der Messung) in entweder dem Zustand *a* oder dem Zustand *b*. Die Wahrscheinlichkeiten für beide Ergebnisse sind $\alpha^2$ bzw. $\beta^2$. Die Phase des Systems nach der Messung hängt von Phase des Apparats vor der Messung ab. Weil diese nicht bekannt ist, kann die Phase des Systems nach der Messung für alle praktischen Fälle als zufallsbestimmt gelten. Deshalb zerstört die Messung die Fähigkeit zur Interferenz.

ropie größer als Null). Auch in der QM nimmt die Entropie von Zeit zu Zeit zu und auch in der QM hat diese Entropiezunahme ihren Ursprung im Ignorieren bestimmter Sachverhalte. Auch in der QM wird der Phasenraum parzelliert mit Parzellen einer bestimmten minimalen Größe. Darüber hinaus steigt aber in der QM die Entropie auch dann an, wenn man die Augen vor *Verschränkungen* zwischen verschiedenen Partikeln verschließt. Den Begriff der Verschränkung vertiefen wir im Folgenden.

Betrachte Moleküle mit zwei Spins (Abb. 18.3). Sei die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigbar und seien die Spins im Singulett-Zustand. Dann ist der Spin-Anteil der Wellenfunktion gegeben durch

Glg. 18.6

$$\sigma_{tot} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\uparrow\downarrow\right\rangle - \left|\downarrow\uparrow\right\rangle\right)$$

Dies ist ein reiner Zustand. Man kann dies experimentell prüfen, indem man den Gesamt-Spin *S* misst. Dieser ist $S = 0$.

Lasse nun die Moleküle dissoziieren, so dass beide Spins sich voneinander entfernen. Grundsätzlich *bleiben* dann die beiden Fragmente (solange keine Messungen stattfinden) im Singulett-Zustand. Dies ist eine wesentliche Eigenschaft der QM. Ein reiner Zustand kann durchaus ein Zustand eines Ensembles sein, dessen Mitglieder räumlich getrennt sind. Die Quantenmechanik ist *nicht-lokal*. Das Ensemble der Fragmente hat die Entropie Null. Der Gesamt-Spin ist immer noch null und die Frage, in welche Richtung die beiden Spins zeigen (sie sind immer noch antiparallel) ist immer noch verboten. Diese Situation charakteristisch für Verschränkungen.

Wenn die Spins räumlich getrennt sind, liegt es nahe, sich für den Spin eines einzelnen Fragments zu interessieren. Dies ist aber eine andere Messung, als die Messung des Gesamt-Spins. (Man könnte sich auch ohne räumliche Trennung für nur einen Spin interessieren.) Diese Frage *ist* erlaubt, aber das Ergebnis dieser Messung ist Zufalls-bestimmt. Zwei verschränkte Partikel sind gemeinsam in einem wohldefinierten Zustand (einem „reinen Zustand“, Abschnitt 18.8), aber die Partikel einzeln sind dies nicht. In derselben Weise, wie der Druck eines Gasraumes leicht fluktuiert, weil die Mikrozustände einen Einfluss nehmen, fluktuiert das Messergebnis am Einzelspin, weil die Verschränkung mit dem anderen Spin einen Einfluss nimmt.

Verschränkungen treten auch dann auf, wenn ein Partikel mit einem Apparat (einem Messgerät) interagiert. Der Experimentator ignoriert beim Messprozess alle Parameter des Apparats außer dem Zeiger. Übrig bleiben (oft) ein Zufalls-bestimmtes Messergebnis, eine Zufalls-bestimmte Phase, und ein Anstieg der Entropie (Abb. 18.4).

### *18.5 Der Mikro/Makro-Gegensatz und der quantenphysikalisch/klassisch Gegensatz*

Im Folgenden wird der Unterschied zwischen den Begriffspaaren „mikroskopisch/makroskopisch“ und „quantenphysikalisch/klassisch“ vertieft. Diesen Begriffspaaren liegen zwei verschiedene Relevanzkonzepte zugrunde. Ein Relevanzkonzept ist eine Entscheidung, welche Parameter man für interessant (auch: „robust“) halten will und welche nicht. Je mehr Parameter dem nicht-relevanten Teil der Wirklichkeit zugeordnet werden, desto größer die Entropie. Die Formulierung eines Relevanzkonzepts kann durchaus diffizil sein. In der Thermodynamik hält man oft – etwas verkürzt – makroskopische Parameter (Druck, Temperatur,…) für relevant, während die Orte und Impulse der Einzelteilchen als irrelevant gelten. In der Quantenmechanik gelten oft die Erwartungswerte als relevant, während die Verschränkungen (und damit auch die Quantenkorrelationen) als irrelevant gelten.

In beiden Fällen stehen die Teilwelten nicht völlig separat. In der Thermodynamik führen die Einzelpartikel Fluktuationen der Makroparameter herbei. Die Makrowelt ihrerseits vergrößert im Rahmen dissipativen Prozessen die Entropie der Mikrowelt. Dabei geht freie Energie (die Fähigkeit Arbeit zu leisten) verloren. Am Übergang zwischen Quantenwelt und klassischer Welt führen die Verschränkungen (genauer, führt das Ignorieren der Verschränkungen) zu Zufalls-bestimmten Messergebnissen. Diese sind natürlich verschieden von den Fluktuationen in der Thermodynamik, aber man darf die beiden Sachverhalte als Analoga betrachten. Weiterhin verlieren Moleküle im Rahmen

von Messprozessen die Kohärenz (die Fähigkeit zur Interferenz). Auch hier besteht eine Analogie zwischen der Fähigkeit, Arbeit zu leisten, und der Fähigkeit zur Interferenz (nur eine Analogie, es sind verschiedene Vorgänge).

Wenn man den Zufall in der Quantenmechanik ausgehend vom klassischen Zufall erklären wollte, würde man vermuten, dass sich hinter dem Quanten-Objekt (z.B. dem Elektron) eine „Elektronen-Mikrowelt" verberge, die wir nicht sehen können. Wenn wir sie sehen könnten, gäbe es den Zufall nicht. Etwas technischer spricht man von hypothetischen „verborgenen Variablen". Nach dem derzeitigen Kenntnisstand gibt es solche verborgenen Variablen eher nicht. Das Relevanzkonzept der Quantenmechanik besteht darin, Quantenverschränkungen zu ignorieren.

Übrigens ist es nicht ganz korrekt, Quanten-Phänomene stets als Teil der Mikrowelt zu betrachten. Abb. 17.6 ist in dieser Hinsicht unter Umständen irreführend. Es gibt durchaus makroskopische Quantensysteme, vor allem bei tiefen Temperaturen. Oft ist Supraleitung im Spiel. Makroskopische Quantensysteme sind wichtig für Quantencomputer. Weiterhin bestehen Verschränkungen und Quantenkorrelationen oft über große Distanzen hinweg. Auf diesem Umstand beruht die Quantenkryptographie.

*18.6 Quanten-Nichtlokalität*

Verschränkte Quantensysteme zeigen eine Eigentümlichkeit, die im Jahre 1935 zum ersten Mal von Einstein, Podolsky und Rosen beschrieben wurde (deshalb: „EPR-Paradoxon"). Bell erkannte 1964, dass Messungen an verschränkten, räumlich getrennten Quantenobjekten zu korrelierten Ergebnissen führen, die dem „lokalen Realismus"[150] widersprechen. Eine solche Nichtlokalität gibt es im Wechselspiel zwischen mikroskopischer Welt und makroskopischer Welt nicht. Die Nichtlokalität besteht immer, aber wenn die Teilsysteme räumlich getrennt sind – so wie dies in den meisten Messgeräten vorkommt – ist sie besonders eindrücklich.

Es gibt zwei populäre Beispiele für die Diskussion der Nichtlokalität, nämlich das Spin-Singulett und zwei verschränkte Photonen. In Abschnitt 18.4 wurde mit dem Spin-Singulett argumentiert. Wir wechseln jetzt zu den verschränkten Photonen. Verschränkte Photonen sind Zwillinge so wie die beiden Spins des Spin-Singuletts. Sie entstehen in einem Prozess namens „Parametrische Fluoreszenz" (siehe den Wikipedia-Eintrag). Die Polarisation dieser beiden Photonen stehen oft senkrecht zueinander, aber die Frage, wie genau sie stehen, ist verboten. Die Diskussion unten wird einfacher, wenn wir so tun, als hätten die beiden Photonen dieselbe Polarisation.[151] Das Argument bleibt gleich.

Zwei Experimentatoren („Alice" und „Bob", Abb. 18.5) messen die Polarisation der beiden Photonen, wobei Alice und Bob aber ihre Polarisatoren nicht immer gleich ausrichten. (Falls die Winkel gleich sind, tritt die unten berichtete Besonderheit nicht auf.) Es sei das Ergebnis vorweggenommen. Wenn die beiden Winkel sich um 30° unterscheiden, messen Alice und Bob mit einer Wahrscheinlichkeit von 3/4 die gleiche Polarisation. Eine recht elementare Überlegung (welche den lokalen Realismus voraussetzt) sagt aber vorher, dass diese Wahrscheinlichkeit höchstens 1/2 sein dürfte.

Alice und Bob stellen den Photonen die Frage „Wirst Du von dem betreffenden Polarisator transmittiert oder reflektiert?" Die Photonen sind eineiige Zwillinge; sie stimmen in allen Eigenschaften überein. Man kann nun entweder beide Fragen an ein und dasselbe Photon richten oder je

[150] Der „lokale Realismus" involviert sogenannte „verborgene Variablen". Dies sind Eigenschaften des Quantensystems, die wir zwar nicht kennen, die man aber gleichwohl erfragen dürfte und die den Ausgang der Messung vorhersagen würden.
[151] Auch das ist experimentell realisierbar.

eine Frage an je ein Photon. Das ist dann nicht äquivalent, wenn der erste Messprozess die Antwort auf die zweite Frage beeinflusst. So ist es und das ist nicht erstaunlich. Erstaunlich ist, dass die erste Messung die Antwort auf die zweite Frage auch dann beeinflusst, wenn die Messungen gleichzeitig an zwei Photonen vorgenommen werden, die weit voneinander entfernt sind.

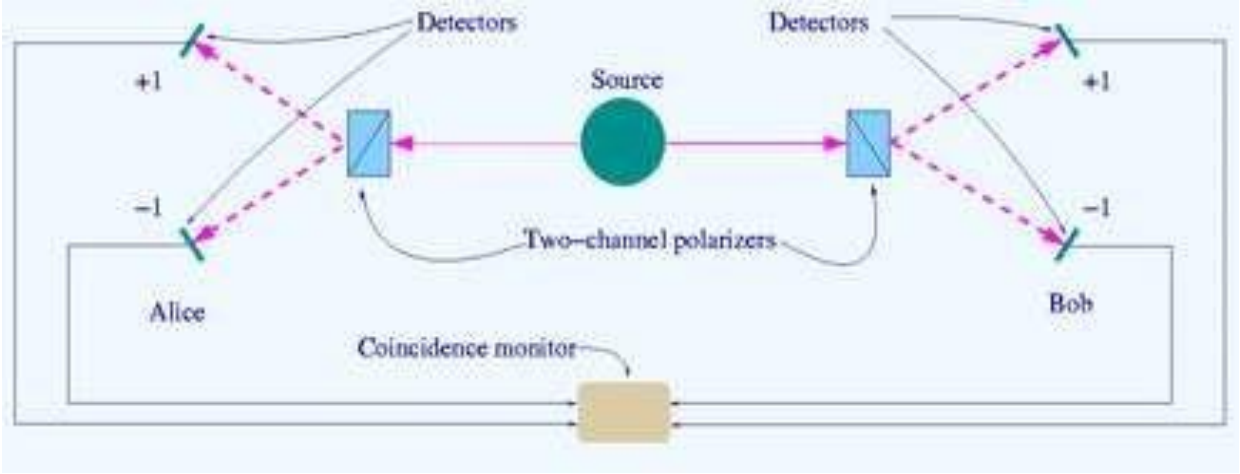



**Abb. 18.5**
Zum Mess-Aufbau zur Überprüfung des EPR Paradoxons
*de.wikipedia.org/wiki/Bellsche_Ungleichung*

Das sich verschränkte Teilchen seltsam verhalten, war schon Einstein, Podolsky und Rosen im Jahr 1935 aufgefallen. Das Argument gewann deutlich an Genauigkeit durch die Bell'sche Ungleichung. Wir formulieren sie in einer anthropomorphisierten Variante. Im Experiment wird es drei Polarisator-Stellungen (0°, 30° und 60°) geben, welchen drei Fragen an die Photonen entsprechen. In der anthropomorphisierten Variante sei die erste Frage formuliert als: „Bist Du Linkshänder oder Rechtshänder"? Die Antwort sei *l* oder *l** (*l** für „nicht links"). Die zweite Frage sei: „Bist Du männlich oder weiblich?" (Antwort: *m* oder *m**). Die dritte Frage sei: „Hast Du blaue oder braune Augen?" (Antwort: *b* oder *b**). Nun gilt zweifelsohne

Glg. 18.7

$$p(l,b) = p(l,m,b) + p(l,m,b*)$$

denn die blauäugigen Linkshänder sind entweder männlich oder weiblich. Deshalb gilt auch

Glg. 18.8

$$p(l,b) \le p(l,m \text{ oder } m*,b) + p(l \text{ oder } l*,m,b*)$$
$$p(l,b) \le p(l,b) + p(m,b*)$$

Beachten Sie: Alice und Bob können gemeinsam nur zwei Fragen stellen. Die Wahrscheinlichkeit *p*(*l*,*m*,*b*) ist nicht experimental zugänglich. Die Terme in Glg. 18.8 unten *sind* alle zugänglich.

Glg. 18.8 unten ist die Bell'sche Ungleichung. Die Herleitung ist so elementar, dass man ihre Verletzung für ein Ding der Unmöglichkeit halten sollte. Die Voraussetzung dieser Gleichung ist der *lokale Realismus*. Die beiden Personen haben diese Eigenschaften und sie sagen die Wahrheit. Sie

überlegen sich ihre Antwort nicht erst, wenn die Frage gestellt wird. Insbesondere stellen sie solche Überlegungen nicht gemeinsam an, wenn sie sich an verschiedenen Orten befinden.

Es ist instruktiv, zunächst eine Situation zu betrachten, welche vordergründig die Bell'sche Ungleichung verletzt, aber nur vordergründig. Dies ist das die in Abb. 18.6 dargestellte Situation. Viele einzelne Photonen durchlaufen drei Polarisatoren und es werden die Wahrscheinlichkeiten für Transmission oder auch Reflektion an zwei Polarisatoren erfragt. Reflektion wird mit dem „ nicht" (mit dem *) aus der Bell'schen Ungleichung identifiziert. Die drei Winkel entsprechen *l*, *m* und *b*.

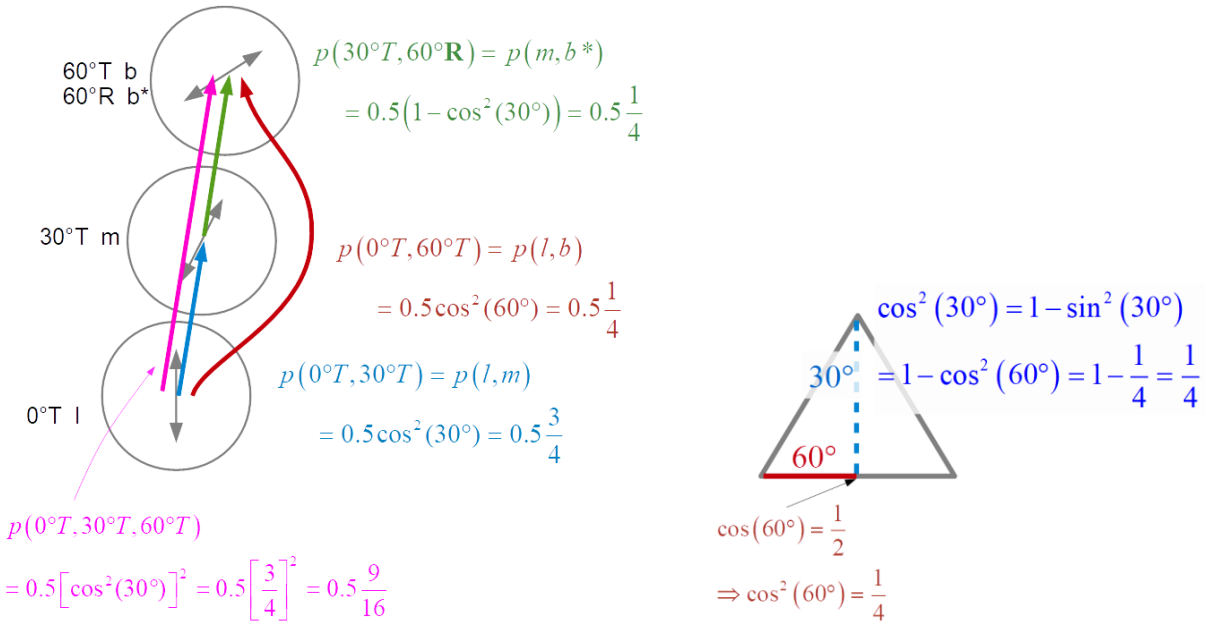



**Abb. 18.6**
Ein Experiment mit drei Polarisatoren an vielen einzelnen Photonen. Es werden die Wahrscheinlichkeiten ermittelt, dass die einzelnen Photonen an zwei Polarisatoren entweder transmittiert oder reflektiert werden. Diese beiden Polarisatoren stehen in einem Winkel von 30° oder 60° zueinander. Der Widerspruch zu Bell'schen Ungleichung würde sich ergeben, falls das dunkelrot gezeichnete Photon den mittleren Polarisator ungestört durchlaufen würde.

Betrachte ein Photon, welches durch zwei hintereinanderliegende Polarisatoren läuft (oder eben nicht durch sie hindurch läuft). Nehme an, dass der Strahl den ersten Polarisator durchlaufen habe. Wie groß ist die (bedingte) Wahrscheinlich für die Transmission am zweiten Polarisator? Zur Beantwortung dieser Frage zerlegt man das elektrische Feld in zwei Komponenten $E_{\parallel}$ und $E_{\perp}$. „$\parallel$" und „$\perp$" sind die Richtungen parallel und senkrecht zur Orientierung des zweiten Polarisators. Man schreibt

Glg. 18.9

$$E = E_{\parallel}\cos(\theta) + E_{\perp}\sin(\theta)$$

Weil der Detektor hinter dem zweiten Polarisator die Intensität $I$ misst ($I = |E|^2$), ist die Wahrscheinlichkeit für eine zweite Transmission gegeben als $\cos^2(\theta)$. Die Wahrscheinlichkeit für die Reflektion ist $1 - \cos^2(\theta)$.

Entspreche die Frage „Linkshänder?“ der Polarisator-Stellung 0°, entspreche die Frage „männlich?“ der Polarisator-Stellung 30°, und entspreche die Frage „blauäugig?“ der Polarisator-Stellung 60°. Dann ist der Term $p(l,m)$ gegeben als $0.5\times\cos^2(30°)$. $p(l,b)$ ist gegeben als $0.5\times\cos^2(60°)$. $p(m,b*)$ ist $0.5\times(1-\cos^2(30))$, denn der Winkel zwischen diesen beiden Polarisatoren ist 30°. Der Faktor 0.5 tritt stets auf, weil wir mit unpolarisiertem Licht starten. Diese Relationen sind in Abb. 18.6 nochmals zusammengetragen. Wir setzen ein:

Glg. 18.10

$$p(l,m) \le p(l,b) + p(m,b*)$$
$$0.5\frac{3}{4} \overset{?}{\le} 0.5\frac{1}{4} + 0.5\frac{1}{4}$$

Glg. 18.10 unten steht im Widerspruch zu der uns bekannten Algebra. Nachdem diese Gleichung aus der Bell’schen Ungleichung abgeleitet war, stehen die Gesetze der Optik im Widerspruch zur Bell’schen Ungleichung. Tun sie das wirklich? Eigentlich müsste man den geschwungenen roten Pfeil Abb. 18.6 durch den Pfeil in Magenta ersetzen. Wenn dieses Photon den 30°-Polarisator durchläuft, verändert diese erste Messung den Zustand des Photons.[152] Sie lässt dieses Photon „kollabieren“ in einen der Eigenzustände der zugehörigen Observablen („vertikal polarisiert“ oder „horizontal polarisiert“). Der Wahrscheinlichkeit der Transmission durch beide Polarisatoren ist den $(3/4)^2 = 9/16$. Wenn man in Glg. 18.10 unten für p($l,b$) den Wert $0.5\cdot9/16$ einsetzt, ist die Bell’sche Ungleichung nicht verletzte. Wenn man einer veränderten „Person“ mit dem zweiten Polarisator eine zweite Frage stellt, beeinflusst die erste Messung die Antwort auf die zweite Frage. Nichts an diesem Ergebnis ist rätselhaft.

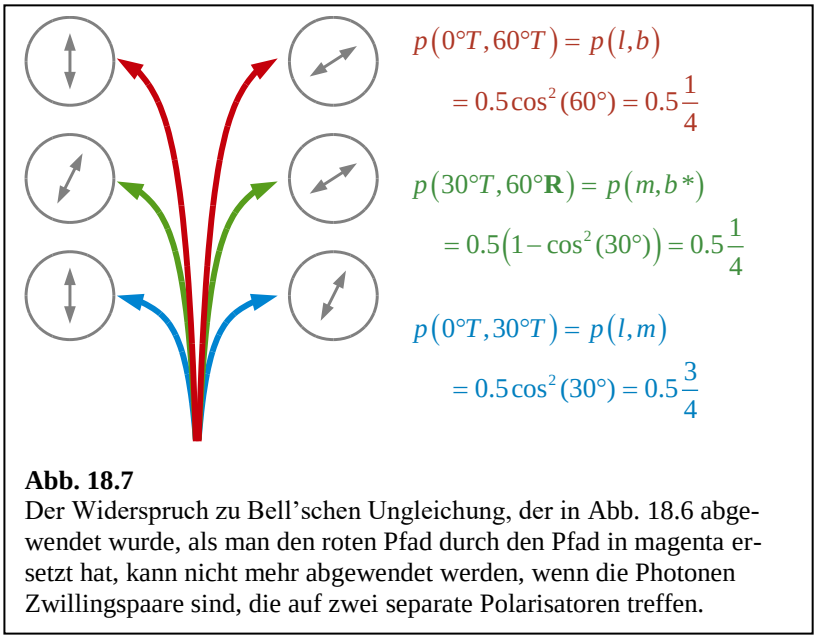



**Abb. 18.7**
Der Widerspruch zu Bell’schen Ungleichung, der in Abb. 18.6 abgewendet wurde, als man den roten Pfad durch den Pfad in magenta ersetzt hat, kann nicht mehr abgewendet werden, wenn die Photonen Zwillingspaare sind, die auf zwei separate Polarisatoren treffen.

Der Widerspruch zum lokalen Realismus tritt ein, wenn die beiden Messungen nicht nacheinander an demselben Photon erfolgen, sondern gleichzeitig an zwei Photonen, die ein Zwillingspaar bilden (die verschränkt sind). Die beiden Messungen können in einem Abstand von mehreren Kilometern erfolgen und man kann Gleichzeitigkeit bis auf eine Nanosekunde experimentell realisieren, so dass die beiden Photonen oder auch die beiden Detektoren wegen der endlichen Signallaufzeit (mit

[152] Dass ein Polarisator den Polarisationszustand nicht nur misst, sondern auch verändert, kann man auch aus dem folgenden Experiment ersehen. Betrachte in einem ersten Schritt zwei gekreuzte Polarisatoren. Es kommt zur Auslöschung. Danach stelle zwischen die beiden gekreuzten Polarisatoren einen dritten Polarisator mit einer Durchlassrichtung genau zwischen beiden gekreuzten Polarisatoren. Die Winkel sind dann 0°, 45° und 90°. Mit dem neuen Polarisator werden 1/4 aller Photonen diese Vorrichtung durchlaufen. Der zweite Polarisator unter 45° lässt zunächst nur die Hälfte der Photonen passieren. Weiterhin befinden sich aber die transmittierten Photonen in einer kohärenten Superposition aus „vertikal“ und „horizontal“. Sie sind unter 45° polarisiert.
Die Photonenausbeute kann weiter steigern, indem man viele Polarisatoren hintereinander anordnet, so dass zwei Nachbarn stets fast dieselbe Durchlassrichtung haben. Es gibt hier einen Zusammenhang zum watchdog effect (Abschnitt 11.4). Dort hat eine häufige Messung das Tunneln verhindert. Hier führt eine häufige Messung der Polarisation – wenn geschickt ausgeführt – zur Drehung der Polarisation.

Lichtgeschwindigkeit) keine Chance haben, miteinander zu reden. Abweichend von den Annahmen hinter der Bell'schen Ungleichung haben diese beiden Photonen kurz vor Messung die Eigenschaften, die erfragt werden, noch nicht. Der Messprozess stellt diese Eigenschaften her, und dies geschieht auf eine nicht-lokale Weise (Nobelpreis 2022).

Diese Quanten-Nichtlokalität würde übrigens nicht eintreten, wenn die Detektoren die Amplitude der Feldstärke messen würden statt der Intensität. Dann würde gelten $(3/4)^{1/2} \leq 1/2 + 1/2$. Dies wäre algebraisch korrekt und würde die Bell'schen Ungleichung erfüllen. Das Problem ist das Quadrat.

Einige weitere Bemerkungen:

- Die QM sagt zwar seltsame Korrelationen zwischen Messungen an räumlich getrennten Systemen vorher, aber jedes einzelne Wertepaar ist Zufalls-bestimmt. Die Quanten-Nichtlokalität mündet deshalb nicht in einem Verfahren, Nachrichten mit Überlichtgeschwindigkeit zu übertragen.
- Die spukhafte Fernkorrelation kann man für „Quantenkryptographie" nutzen. Für die Einzelheiten sei auf Wikipedia verwiesen.
- Die Theorien zur Quantengravitation sind insofern von der Quanten-Nichtlokalität berührt, als die Gravitation den Raum verändert. Die großen Würfe zu einer umfassenden Theorie von Allem (unter ihnen die Superstring-Theorien) würden möglicherweise zu einer natürlichen Erklärung der Quanten-Nichtlokalität führen.

### *18.7 Das no-cloning Theorem*

Die ersten Experimente zur Verletzung der Bell'schen Ungleichung wurden von John Clauser durchgeführt, seinerzeit als Nachwuchswissenschaftler in Berkeley. Nachdem er im Jahr 2022 an dem Nobelpreis zu diesem Thema beteiligt worden war, berichtete er in durchaus launischer Weise über die Kontroversen im Umfeld dieser Forschung. Das ist unterhaltsam, weil nicht alle erkannt hatten wie revolutionär die Quanten-Nichtlokalität war und honorige Persönlichkeiten arrogant wurden. Es ist auch interessant, weil sich um die Nichtlokalität Ideen rankten, über die man heute schmunzelt. Es sei das Buch „How the Hippies Saved Physics" empfohlen.

Wenig später meldete Nick Herbert – einer der Wortführer unter den Hippie-Physicists – ein Patent an. Kein Zweifel, er hoffte auf Reichtum. Nick meinte, Alice könne Bob unter Ausnutzung der Quanten-Nichtlokalität mitteilen, wie ihr Polarisator gestanden hat. Diese Kommunikation mit Überlichtgeschwindigkeit – für die sich durchaus das Verteidigungsministerium der Reagan-Administration interessierte – ist jedoch nicht möglich.[153] (Sie hätte unter Weltverständnis auf den Kopf gestellt.) Nick Herbert irrte und auf dem Weg zur Widerlegung seines Vorschlags wurde das „no-cloning Theorem" gefunden.[154] Das no-cloning Theorem verbietet das Kopieren eines Quantenzustands auf einen anderen Zustand. Bei dem versuchten Kopiervorgang wird die ursprüngliche Information verändert. Im Folgenden wird zunächst eine einfache Erklärung des no-cloning Theorems versucht. Danach werden die Implikationen diskutiert.

---

[153] Dazu müssten Alice und Bob eine Folge von identischen verschränkten Photonenpaaren erhalten. Dann könnte Bob aus seinen Messungen erschließen, wie Alice ihren Polarisator gestellt hat. Solche Familien von identischen Photonenpaaren kann man aber nicht erzeugen. Dazu müsste man ein erstes dieser Paare immer weiter kopieren. Dies verbietet das no-cloning Theorem. Die Statistik der Photonenpaare macht es Alice unmöglich, Bob ihre Polarisator-Stellung mit Überlichtgeschwindigkeit mitzuteilen.

[154] Als das no-cloning Theorem wichtig wurde, fand man historisch ältere Formulierungen und Beweise, die nicht beachtet worden waren. Den Beweis (in Wikipedia) können Geübte nachvollziehen.

In der linearen Algebra kann man – etwas vereinfacht – zwischen den Streckungen und den Drehungen des Raums unterscheiden. Der „Raum“ ist der Hilbert-Raum der Wellenfunktionen, aber dieses Argument kann man auch mit dem 3D-Ortsraum plausibel machen. Eine Wellenfunktion ist ein Vektor im (Hilbert-)Raum. Die „Messungen“ entsprechen den Streckungen. Die betreffenden Matrizen sind „selbstadjungiert“. Es gibt Eigenvektoren, es gibt Eigenwerte, und die Eigenwerte sind reell. Solange niemand eine Messung ausführt, entwickelt sich das System gemäß der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Auch die Transformation von $\psi(t=0)$ zu $\psi(t)$ kann man als Matrix schreiben. Diese letzteren Matrizen entsprechen den Drehungen. Sie heißen sind „unitär“.[155] Die Drehungen (die unitären Transformationen) lassen alle Längen und alle Winkel unverändert.

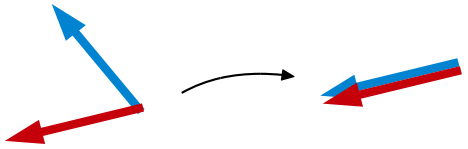


**Abb. 18.8**
Beim Clonen muss man einen Zustand so drehen, dass er mit dem zu clonenden Zustand übereinstimmt. Dabei verändert sich der Winkel zwischen beiden Vektoren im Hilbert-Raum. Dies ist für unitäre Transformationen (für Drehungen das Raumes) nicht möglich.

Jetzt ist der Weg zum no-cloning Theorem frei. Beim Clonen (beim Kopieren unter Erhalt aller ursprünglichen Informationen) müsste man einen Vektor so drehen, dass er mit dem zu kopierenden Vektor übereinstimmt (Abb. 18.9). Dieser andere Vektor müsste bleiben wo er ist. Der Winkel zwischen beiden Vektoren war vor dem Clonen größer als Null und ist nach dem Clonen Null. Dies ist keine unitäre Transformation.

Das no-cloning Theorem hat weitreichende Konsequenzen:

– Wenn in der Quanten-Kryptographie eine Nachricht aus nur einer Wellenfunktion besteht, wird ein Lauscher beim Lauschen immer diese Nachricht verändern. Man kann die Nachricht so ausgestalten, dass der Empfänger das merken würde.
– Das no-cloning Theorem ist wichtig für die Quantencomputer. Eine der Konsequenzen ist, dass man nur ein Ergebnis der sehr vielen Rechnungen, die der Quantencomputer durchgeführt hat, auslesen kann. Warum dann die vielen Rechnungen? Diese vielen Rechnungen helfen bei den needle-in-a-haystack-Problemen. Bei diesen Problemen sind viele Rechnungen nötig, aber nur ein Versuch führt zum Erfolg. Es reicht, dieses eine Ergebnis auszulesen. Ein Beispiel ist die Zerlegung einer sehr großen Zahl in zwei ebenfalls sehr große Primfaktoren. Da hilft nur Probieren. Der Algorithmus muss dann so gestaltet werden, dass das ausgelesene Ergebnis auch das eine interessante Ergebnis ist (will sagen, dass das Ergebnis die beiden Primzahlen enthält.) Das ist möglich.

### *18.8 Die Dichtematrix, reine und gemischte Zustände*

Um das Argument aus Abschnitt 18.4 in die QM zu übertragen, ersetzt man die Funktion $f$ (eine Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum) durch die Dichtematrix $\hat{\rho}$ Gegeben sei eine Vielzahl von quantenmechanischen Systemen. Die Systeme könnten Einzelpartikel sein. Man wählt eine Basis des Hilbert-Raums und entwickelt die Zustände in dieser Basis. Die Entwicklungskoeffizienten seien $\{c_{n,k}\}$ mit $n$ dem Index für die Basis-Funktion und $k$ dem Index für das Partikel. Die Koeffizienten werden für die verschiedenen Einzelsysteme verschieden sein. Wenn man nur Mittelwerte von $<c_{n,k}>_k$ kennt, weiß man nicht alles über das System, was es zu wissen gibt. Es gibt damit eine nicht verschwindende Entropie.

[155] Wenn alle Zahlen reell sind, heißen diese Matrizen „orthogonal“.

Die Einträge der *Dichtematrix* sind gegeben als

Glg. 18.11

$$\rho_{mn} = \left\langle c^*_{m,k} c_{n,k} \right\rangle_{Partikel\ k}$$

Die Indizes *m* und *n* laufen über die Basis-Funktionen, der Index *k* läuft über die Partikel. Achtung: Es wird hier nicht über die Koeffizienten gemittelt, sondern über Produkte von je zwei Koeffizienten. Dies ist der wesentliche Schritt im Dichtematrix-Formalismus.

Bisweilen wird davon ausgegangen, dass es Unter-Ensembles gibt, deren Mitglieder alle in demselben Zustand sind. Dann kann die Summe auch über die betreffenden Zustände laufen, welche mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit $q_j$ auftreten. Man beachte: Diese Zustände sind mitnichten die Basis des Hilbert-Raums. Sie brauchen auch nicht zueinander orthogonal sein. Für diese Situation gilt die Formel

Glg. 18.12

$$\rho_{mn} = \sum_{Zustände\ j} q_j\ c^*_{n,j}\ c_{m,j}$$

Wir geben an dieser Stelle ohne Beweis zwei wichtige Formeln für den Umgang mit der Dichtematrix an. Gemäß der von-Neumann-Gleichung ist die *zeitliche Ableitung der Dichtematrix* gegeben als[156]

Glg. 18.13

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\left(\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}\right)$$

Der Term in Klammern heißt auch „Kommutator von $\hat{\rho}$ und $\hat{H}$".

Wenn gemischte Ensembles vorliegen, errechnet sich der *Erwartungswert* eines Operators $\hat{A}$ als[157]

Glg. 18.14

$$\langle A \rangle = \mathrm{tr}(\hat{\rho}\hat{A})$$

„tr" steht hier für „trace", also die Spur (die Summe der Diagonal-Elemente).

Betrachte ein Spin-Ensemble, dessen Mitglieder alle im Zustand $|\uparrow\rangle$ sind. Die Koordinaten-Form des $|\uparrow\rangle$-Zustands in der Basis $\{|\uparrow\rangle,|\downarrow\rangle\}$ ist (1,0). Die Dichtematrix dieses Ensembles ist

Glg. 18.15

$$\rho = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Dieses Ensemble konstituiert einen sogenannten *reinen* Zustand,[158] denn wir wissen über jedes einzelne Teilchen Bescheid. Trotzdem ist, wenn man an diesem Zustand die *x*-Komponente (nicht die *z*-Komponente) des Spins misst, das Ergebnis der Messung *nicht vorhersehbar*, denn (1,0) ist nicht Eigenzustand zum $\sigma_x$-Operator. Die Eigenzustände zum $\sigma_x$-Operator sind $(1,1)/2^{1/2}$ und $(-1,1)/2^{1/2}$ (Abschnitt 12). Man kann den (1,0) Zustand darstellen als eine kohärente Summe der Zustände (1,1) und (−1,1) (darstellen als

---

[156] Eine Herleitung findet sich in de.wikipedia.org/wiki/Von-Neumann-Gleichung

[157] Herleitung in z.B. de.wikipedia.org/wiki/Dichteoperator

[158] Die Begriffe „reiner Zustand" und „gemischter Zustand" beziehen sich hier auf Ensembles, nicht auf Wellenfunktionen.

$((1,1) - (-1,1))/2^{1/2}$). Nach einer Messung der *x*-Komponente des Spins wird sich der Spin in einem der beiden Zustände (1,1) und (−1,1) befinden. Auch wenn das Ergebnis dieser Messung nicht vorhersehbar war, wussten wir in diesem Fall vor der Messung alles über das System, was es zu wissen gab.

Seien nun 51 % dieser Spins im Zustand $|\uparrow\rangle$ und 49 % im Zustand $|\downarrow\rangle$. Für jeden einzelnen Spin könnte man beantworten, in welchem der beiden der beiden Zustände er sich befindet. Dazu müsste man die *z*-Komponente des Spins messen. Das könnte man tun. Dies ist ein *gemischter* Zustand. Seine Dichtematrix ist

Glg. 18.16

$$\rho = \begin{bmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & 1-\alpha \end{bmatrix}$$

Es könnte auch sein, dass sich alle Spins im Eigenzustand zum $\sigma_x$-Operator (nicht zum $\sigma_z$-Operator) mit dem Eigenwert 1/2 $\hbar$ befinden. Wir könnten zur Betrachtung dieser Situation die Basis wechseln (das wäre günstig), aber wir tun es nicht. In der alten Basis ist dieser Eigenzustand gegeben als $(1,1)/2^{1/2}$. Damit wird die Dichtematrix zu

Glg. 18.17

$$\rho = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Achtung: Dies ist ein reiner Zustand, denn es zeigen ja alle Spins nach *x*. Man sieht der Dichtematrix dies aber nicht so ohne weiteres an wie im Fall von Glg. 18.15. Dass Glg. 18.17 einen reinen Zustand beschreibt, machen wir uns im Folgenden klar.

Wie Glg. 18.11 zeigt, ist die Dichtematrix hermitisch und damit auch diagonalisierbar. Nur den Dichtematrices in Diagonalform sieht man sofort an, ob sie einen reinen oder um einen gemischten Zustand beschreiben. Die Vorgehensweise lautet also:[159] *Bringe die Dichtematrix zunächst in Diagonalform. Wenn alle Diagonalelemente entweder* 0 *oder* 1 *sind, ist der Zustand rein.*

Ein Vorgriff: Wenn die Dichtematrix-Diagonalform hat, ist die von-Neumann-Entropie definiert als

Glg. 18.18

$$S_{vN} = -k_B \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn}$$

Gemischte Zustände haben deshalb eine höhere Entropie als reine Zustände. Weitere Einzelheiten dazu in Abschnitt 18.10.

Um zu entscheiden ob die Dichtematrix aus Glg. 18.17 einen reinen oder einen gemischten Zustand beschreibt, muss man die Eigenwerte der Dichtematrix zu berechnen. Zu lösen ist die Eigenwert-Gleichung

Glg. 18.19

$$\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \beta_{1,2}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

[159] Es gibt andere Möglichkeiten, um reine Zustände als solche zu erkennen, siehe dazu de.wikipedia.org/wiki/Dichteoperator

$\beta_{1,2}$ sind die beiden der Eigenwerte. Wie in Glg. 19.44 bringen wir den Eigenwert auf die linke Seite und setzen die Determinante zu null:

Glg. 18.20

$$\left(\frac{1}{2}-\beta\right)^2-\frac{1}{4}=0$$

Diese Gleichung wird erfüllt, wenn β entweder 0 oder 1 ist. Die Diagonalelemente der diagonalisierten Matrix sind 0 und 1; die Dichtematrix aus Glg. 18.17 beschreibt damit einen reinen Zustand.

*18.9 Hahn'sches Echo, NMR-Relaxometrie,*

Wir illustrieren die Anwendung der Dichte-Matrix anhand der Kernspin-Resonanz. Gepulste NMR-Experimente werden mit dem Dichtematrix-Formalismus beschrieben. Seien $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ die Basis des Hilbert-Raums. Man startet von einem System mit einer Dichtematrix in Diagonalform. Bei Raumtemperatur ist der Parameter α ist nahe bei 0.5, weil der Energieunterschied zwischen $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ viel kleiner ist als $k_BT$. Wir beschränken uns auf ein Teilsystem der Spins, indem wir nur die Netto-Polarisation betrachten. Wir ignorieren also alle Spins, für welche sich ein Partner mit umgekehrten Spin finden lässt. Für dieses Subsystem zeigen alle Spins nach oben. Alternativ könnten wir ein Gedanken-Experiment bei tiefer Temperatur durchführen.

Aus dem reinen Ensemble aus Eigenzuständen zum $\sigma_z$-Operator wird durch Applikation eines sogenannten „π/2-Pulses" ein reines Ensemble aus einem Eigenzustand zum $\sigma_x$-Operator. Wir akzeptieren hier, einfach, dass es solche Radio-Pulse gibt (s. auch Abschnitt 12). Die Dichtematrix vor dem Puls war

Glg. 18.21

$$\rho_{GrundZ}=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 0\end{bmatrix}$$

Die Dichtematrix nach dem π/2-Puls ist

Glg. 18.22

$$\rho_{1,1}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & 1\\ 1 & 1\end{bmatrix}$$

Übungsaufgabe: Leiten Sie Formel Glg. 18.22 aus Glg. 18.11 her.

Wie in Abschnitt 12 besprochen, präzediert die transversale Polarisation nach dem π/2-Puls um die *z*-Achse. Dies liegt daran, dass der $|\downarrow\rangle$ Zustand und der $|\uparrow\rangle$ Zustand unterschiedliche Frequenz haben. Die Schwebungsfrequenz ist die Larmor-Frequenz. Wir wählen einen Vorfaktor der kohärenten Superposition so, dass die Phase des $|\uparrow\rangle$-Anteils stets null ist. Die Phase des $|\downarrow\rangle$-Anteils ändert sich dann mit der Larmor-Frequenz. Nach einer Viertelperiode sind die Spins im Zustand $(1,i)/2^{1/2}$. $(1,i)/2^{1/2}$ ist Eigenzustand zum $\sigma_y$-Operator mit dem Eigenwert $\sigma_y = +1/2\hbar$. Die Dichtematrix ist dann

Glg. 18.23

$$\hat{\rho}_{1,i}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & i\\ -i & 1\end{bmatrix}$$

Übungsaufgabe: Berechnen Sie die Eigenwerte der Matrix aus Glg. 18.23 und zeigen Sie, dass Glg. 18.23 einen reinen Zustand beschreibt.

Allgemein können wir schreiben

Glg. 18.24

$$\rho(t)=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & \exp\left(i\phi(t)\right)\\ \exp\left(-i\phi(t)\right) & 1\end{bmatrix}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & \exp\left(i\omega_L t\right)\\ \exp\left(-i\omega_L t\right) & 1\end{bmatrix}$$

Wie gesagt: diese Situation wäre idealisiert. Es sind zwei Modifikationen nötig:
a) Es haben nicht alle Spins die gleiche Larmor-Frequenz
b) Die Präzession um die z-Achse wird durch Wechselwirkungen gestört.

Wegen dieser Komplikationen muss man schreiben:

Glg. 18.25

$$\rho(t)=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & \left\langle\exp\left(i\phi(t)\right)\right\rangle\\ \left\langle\exp\left(-i\phi(t)\right)\right\rangle & 1\end{bmatrix}$$

Wir vernachlässigen zunächst die Wechselwirkungen, betrachten also nur die Überlagerung von Spins mit verschiedener Larmor-Frequenz. Nach einiger Zeit sind die Phasen der verschiedenen Spins so weit entfernt voneinander, dass der Mittelwert $\langle\exp(i\phi(t))\rangle$ zu null wird. Das sieht man im Experiment daran, dass die verschiedenen elektromagnetischen Wellen, die von den präzedierenden magnetischen Dipolen ausgesandt werden, zu null interferieren. Der Detektor empfängt dann kein Signal mehr.

Es ist an dieser Stelle Vorsicht angebracht. Man könnte meinen, Glg. 18.25 beschreibe einen gemischten Zustand. Das ist aber nicht immer der Fall, weil die Mittelung über die verschiedenen Spezies problematisch ist. Nur dann, wenn die Dekohärenz auf zufallsbestimmte Relaxationsprozesse zurückgeht, ist der Zustand gemischt. Andernfalls (wenn verschiedene Spins verschiedene Larmor-Frequenzen haben) kann mit einer bestimmten Puls-Sequenz die konstruktive Interferenz wieder herstellen.

Sei nun abweichend vom letzten Absatz vorausgesetzt, dass es sich um gleichartige Spins handelt, die Larmor-Frequenz also für alle Spins gleich ist. Wenn alle Larmor-Frequenzen gleich sind, ist die Phase $\varphi$ in der Koordinaten-Darstellung der Spin-Zustände (gegeben als $(1,\exp(i\varphi))$ für alle Spins gleich. Bei der Berechnung der Neben-Diagonal-Elemente gibt es dann keine destruktive Interferenz. Auch wenn alle Spins die gleiche Larmor-Frequenz haben, kann es zu einem Verlust der Kohärenz (zum Entstehen eines gemischten Zustands) kommen. Die Spins können eine irreguläre Phasenverschiebung erfahren. Dies passiert z.B. dann, wenn ein Spin seine transversale Magnetisierung auf einen Nachbar-Spin überträgt, welcher dann seinerseits mit der Larmor-Frequenz um die *z*-Achse präzediert, dabei aber nicht die Phase des ersten Spins übernimmt. So geht die Phasenkohärenz verloren.[160] In der NMR heißt dieser Prozess Spin-Spin-Relaxation. Die betreffende Relaxationszeit heißt $T_2$. Es könnte auch sein, dass einzelne Spins die transversale Magnetisierung verlieren. In der NMR heißt dieser Prozess Spin-Gitter-Relaxation. Die betreffende Relaxationszeit heißt $T_1$.

Man kann sich die Vorgänge anhand einer Gruppe von Läufern klar machen, die in einem Stadion ihre Runden drehen. Wir betrachten zunächst den Fall, dass alle Läufer gleich schnell laufen (also alle Spins identische chemische Umgebungen haben). Idealerweise kommen nach einer Umlaufperiode alle Läufer gleichzeitig an der Start-Ziel-Linie vorbei. Möglicherweise haben aber einige Läufer den Lauf abgebro-

[160] Zu unkontrollierten Phasenverschiebungen kommt es auch bei anderen elastischen Wechselwirkungen. Man erinnere sich an die Phasenverschiebung, welche sich beim Messprozess einstellt.

chen. Dies entspräche der Spin-Gitter-Relaxation (mit der Relaxationszeit $T_1$). Möglicherweise haben einige Läufer unterwegs Pause gemacht, sind dann aber weitergelaufen. Dies entspräche der Spin-Spin-Relaxation. Beide Prozesse führen dazu, dass nach etlichen Runden die Gruppe der Läufer nicht mehr geschlossen an der Start-Ziel-Linie vorbeizieht. Die Spin-Gitter Relaxation lässt das Integral über den Puls kleiner werden. Die Spin-Spin-Relaxation lässt den Puls zerfließen. Der Zustand des Läufer-Ensembles wird gemischt.

**Kasten 18.1** Das Hahn'sche Echo
Das Hahn'sche Echo ist in Wikipedia gut erklärt. Wir fassen uns kurz. Aufgrund der verschiedenen Larmor-Frequenzen wird nach einiger Zeit aus der transversalen magnetischen Polarisation (ein Pfeil) eine Art Pfannekuchen von Pfeilen. Wenn man diesen Pfannekuchen um eine bestimmte Achse (egal welche) um 180° dreht, werden aus den vorauseilenden Pfeilen die nacheilenden Pfeile und umgekehrt. Die schnellen Spins haben aber nach wie vor dieselbe Larmor-Frequenz, laufen also schneller. Nach einer gewissen Zeit liegen dann alle Pfeile wieder aufeinander und die Probe sendet erneut ein Radiosignal aus. Mit der „CPMG Pulssequenz" (Wikipedia) wird diese „Refokussierung" vielfach wiederholt (Abb. 17.8). Nach einer Weile werden die Echos schwächer. Die Abklingzeit ist $T_2$.

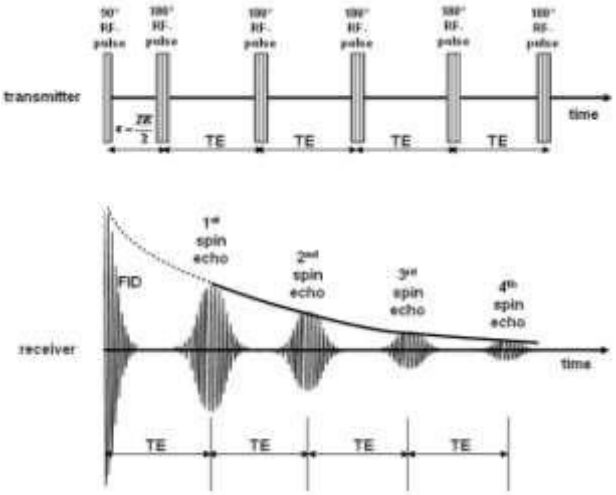



**Abb. 18.9**
*onepetro.org/SPEMEOS/proceedings/11MEOS/All-11MEOS/SPE-141465-MS/148148*

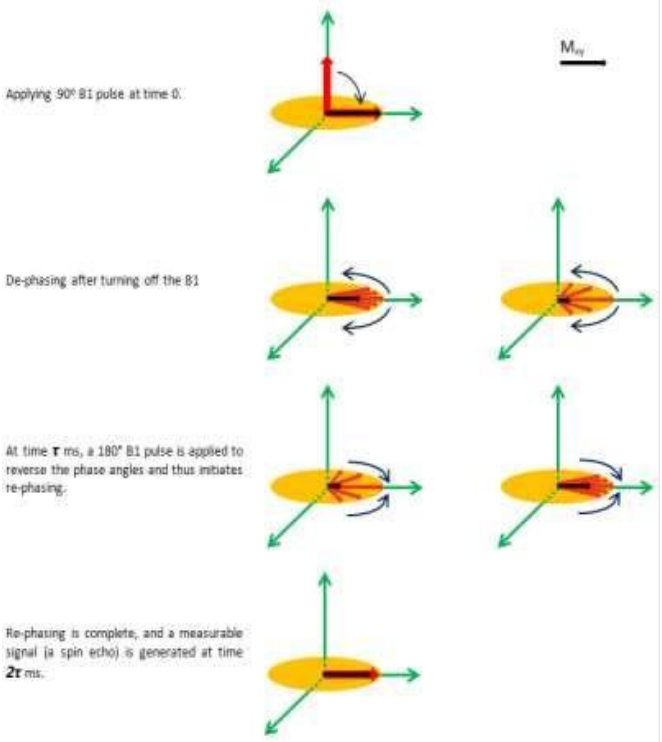



**Abb. 18.10**
*perminc.com/resources/fundamentals-of-fluid-flow-in-porous-media/chapter-3-molecular-diffusion/diffusion-coefficient/measurementtechniques/nmr-method/principles-nmr-processing/spin-echo-cpmg-pulsesequence/*

Die transversale Magnetisierung (die Größe der Nebendiagonal-Elemente der Spezies-gemittelten Dichtematrix) nimmt auch dann ab, wenn die Larmor-Frequenzen der Spins nicht alle gleich sind (wenn die Läufer unterschiedlich schnell laufen). Hier liegt keine Relaxation vor. Diesen letzteren Effekt können wir von den Relaxationsprozessen unterscheiden, indem wir die Läufer bitten, zu einem bestimmten Zeitpunkt auf das Signal einer Trillerpfeife hin die Richtung zu wechseln und zurückzulaufen. (Die „Trillerpfeife" ist in der NMR ein bestimmter Radio-Puls.) Dann holen die schnellen Läufer die langsamen Läufer wieder ein und der ursprüngliche scharfe Puls wird nach einer bestimmten Zeit wiederhergestellt. Nach einer Zeit,

die genau der Zeit zwischen Start-Signal und Umkehr-Signal entspricht, laufen alle Läufer gleichzeitig (in umgekehrter Richtung) über die Start-Linie. Dann senden die Spins einen Radio-Puls aus, das Hahn‘sche Echo.[161] Eine Verteilung von Larmor-Frequenzen hat andere Konsequenzen als die beiden Relaxationen.

Wenn man bei der Berechnung der Dichte-Matrix über die verschiedenen Spin-Spezies mittelt, mittelt man über ein „Unwissen“, welches eigentlich keines ist. Die Dichtematrix suggeriert (beschreibt korrekt in einem gewissen Sinne) einen gemischten Zustand, aber der reine Zustand kann wiederhergestellt werden. Wenn man die Entropie aus dieser Dichtematrix errechnet, kann sie mit der Zeit abnehmen. Wenn man zur Berechnung der Entropie über die Spezies mittelt, wählt man ein ungünstiges Relevanz-Konzept. Irrelevant sollten Sachverhalte sein, die der Messung nicht mehr zugänglich sind. Das Ensemble von Spins, dessen transversale Magnetisierung aufgrund der destruktiven Interferenz zwischen verschiedenen Spin-Spezies verloren gegangen ist, enthält gewisse Formen der Ordnung, die durch geschicktes Einstrahlen von Pulsen makroskopisch evident werden kann. .[162]

*Wenn* man über die Spezies mittelt und das Hahn’sche Echo erzeugt, nimmt die Entropie scheinbar ab. Die Lehre aus diesem Befund ist: Man sollte zur Berechnung der Entropie nicht über die Spezies mitteln. Diese Diskussion hat mit Verschränkungen (im Detail diskutiert im nächsten Abschnitt) nur am Rande zu tun. Die Relaxationen involvieren eine Vernachlässigung der Verschränkungen, das Zerfließen des Pulses aufgrund der verschiedenen Larmor-Frequenzen aber nicht. Deshalb diskutieren wir das Hahn’sche Echo separat von der von-Neumann-Entropie.

Dies ist von durchaus praktischer Bedeutung im Kontext der NMR-Relaxometrie. Normalerweise interessiert den Chemiker an der NMR vor allem die chemische Verschiebung, denn diese gibt Aufschluss die chemische Zusammensetzung der Probe. Die Rate, mit welcher die Entropie im Spin-System ansteigt, wird aber ebenfalls vielfach vermessen. Etwas verkürzt ausgedrückt ist diese Rate in etwa gleich $1/T_2$ mit $T_2$ der Spin-Spin-Relaxationszeit. Diese Rate kann man aus dem free induction decay nicht direkt ablesen, denn dieser ergibt sich aus der destruktiven Interferenz zwischen den Larmor-Signalen der verschiedenen Protonen-Spezies. Diesen Effekt kompensiert man mit Spin-Echo-Methode wie in Kasten 17.1 skizziert. $T_2$ ist die Abklingzeit der Einhüllendes der vielen Spin-Echos. Dies sieht zwar kompliziert aus, ist es aber in der praktischen Umsetzung eher nicht. $T_2$ hängt von der Beweglichkeit der Protonen ab. Festkörper und flüssiges Gewebe haben ein recht verschiedenes $T_2$. Was in dieser Version des magnetic resonance imaging als hell und dunkel erscheint, sind Bereiche mit hohem und niedrigem $T_2$ (wie so oft: etwas verkürzt ausgedrückt).

Beachten Sie: Für die Messung von $T_2$ benötigt man nicht unbedingt ein homogenes Magnetfeld (so wie für die gewöhnliche NMR). Deshalb ist NMR-Relaxometrie oft technisch etwas einfacher umzusetzen als die Messung der chemischen Verschiebung. Man kann sogar mit kleinen Magnetfeldern arbeiten, z.B. erzeugt mit Permanentmagneten. Dann ist alle chemische Information verloren,

---

[161] de.wikipedia.org/wiki/Spin-Echo

[162] Diese Situation kann man in den Kontext der Kryptographie stellen. Eine verschlüsselte Nachricht erscheint dem Lauscher als eine Kette von Zufallszahlen. Nur nach Entschlüsselung wird die Negentropie in dieser Nachricht evident. Die Analogie hat aber ihre Grenzen. In der NMR haben die Teilmagnetisierungen zu den verschiedenen Spins eine Amplitude, eine Phase *und* eine Larmor-Frequenz. Die „Entschlüsselung“ geschieht unter Ausnutzung der Larmor-Frequenz. Weil die schnellen Spins nach dem π-Puls die nacheilenden Spins sind, stimmen die verschiedenen Phasen zum Zeitpunkt des Echos wieder überein. Hinter dem Echo (und auch davor) sieht man den free induction decay. Wenn man diesen Fourier-transformiert, erkennt man die Linien (will sagen: erkennt man den Inhalt der Nachricht und erkennt, dass die Nachricht Negentropie enthält).
Bei den Zeichenketten, welche eine verschlüsselte Nachricht bilden, liegt aber nicht hinter jedem Zeichen ein Analog der Larmor-Frequenz, welches man für die Entschlüsselung nutzen könnte. Ein solche Information wäre ja auch kein „Schlüssel“, denn jeder Lauscher könnte sie lesen und die Botschaft entschlüsseln.

nicht aber die Information über $T_2$ (will sagen: über die Rate der Entropie-Zunahme). Um $T_2$ zu bestimmen, benötigt man nicht-triviale Pulsfolgen (z.B. die CPMG Folge aus Kasten 18.1). Das ist kein großes praktisches Problem.

*18.10 Von-Neumann-Entropie, Relevanz-Konzepte in der Quantenmechanik*

Nach dem die Dichtematrix eingeführt ist, kommen wir zurück zur Entropie. Die *von-Neumann-Entropie* ist definiert als

Glg. 18.26

$$S_{vN} = -k_B \mathrm{tr}\left(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}\right)$$

Mit ln $\hat{\rho}$ ist der Matrix-Logarithmus gemeint. Es gibt eine allgemeine Vorschrift zur Berechnung des Matrix-Logarithmus. Für Diagonal-Matrizen logarithmiert man einfach die Diagonal-Elemente einzeln. tr(…) ist die Spur der Matrix. Die Spur einer Matrix ist die Summe der Diagonal-Elemente. Die Spur einer Matrix ist invariant unter Koordinaten-Transformation. Wenn die Matrix $\rho_{mn}$ Diagonalform hat, kann man Glg. 18.26 ausdrücken als

Glg. 18.27

$$S_{vN} = -k_B \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn}$$

Beachten Sie die Ähnlichkeit mit Glg. 18.2. Wenn eine Dichtematrix diagonal ist, kann man ihr einfach ansehen, ob sie einen reinen Zustand beschreibt oder nicht. Der Zustand ist rein, wenn die Diagonal-Elemente nur die Werte 0 oder 1 annehmen. Für einen reinen Zustand ist die von-Neumann-Entropie null.

Es zeigt sich nun, dass die von-Neumann-Entropie zeitlich invariant ist,[163] genauso wie die H-Funktion aus Abschnitt 18.3. Auch in der QM steigt die Entropie genau dann an, wenn ein coarse-graining vorgenommen wird. Das coarse-graining in der QM läuft aber anders ab, als in der klassischen Mechanik. Zunächst muss man sich ja in der Beschreibung der Systeme stets auf einen endlichen Satz von Basis-Funktionen beschränken. Diese spannen einen Unterraum des Hilbert-Raums auf. Wenn man ein System zum Zeitpunkt $t = 0$ so präpariert, dass es durch die Entwicklung in diesem Unterraum perfekt beschrieben wird, wird dieses System einige Zeit später durch die Entwicklung in dieser Basis nicht mehr vollständig beschrieben sein. Ein Teil der Wirklichkeit „verschwindet“ in dem Teil des Hilbert-Raums, der nicht von der endlichen Basis erfasst wird. Wenn man diese Wirklichkeit erneut nach den Basis-Funktionen entwickelt, nimmt man ein coarse-graining vor. In gewisser Weise entspricht der oben beschriebene coarse-graining Prozess der endlichen Messgenauigkeit bezüglich Ort und Impuls in der klassischen Mechanik. Man beschränkt sich auf einen endlichen Basis-Satz, statt sich auf endliche Messgenauigkeit in Ort und Impuls zu beschränken.

Interessanter und wichtiger ist aber ein weiterer coarse-graining Prozess, welcher in der Vernachlässigung von *Verschränkungen* zwischen verschiedenen Partikeln besteht. Dieses Form des coarse-graining gibt es nur in der QM. Betrachte ein Paar von Spins. Für ein solches Paar von Spins wird die Dichtematrix eine 4×4-Matrix, die man sich als eine 2×2 Matrix von 2×2 Matrizen denken darf. Die Dichtematrix zum $|\uparrow\downarrow\rangle$-Zustand ist:

[163] Ein Beweis findet sich in Schwabl: Statistical Mechanics, S. 494 (auf dem Netz sichtbar).

Glg. 18.28

$$\hat{\rho}\left(\left|\uparrow\downarrow\right\rangle\right)=\begin{bmatrix}\begin{bmatrix}0&0\\0&1\end{bmatrix}&\begin{bmatrix}0&0\\0&0\end{bmatrix}\\\begin{bmatrix}0&0\\0&0\end{bmatrix}&\begin{bmatrix}0&0\\0&0\end{bmatrix}\end{bmatrix}$$

Die äußere Matrix (zu Teilchen 1, ↑) hat nur einen Eintrag oben links (vgl. Glg. 18.21); die innere Matrix (zu Teilchen 2, ↓) hat nur einen Eintrag unten rechts. Die allgemeine Formel zur Berechnung der Dichte Matrix lautet:

Glg. 18.29

$$\rho_{m\,n\,m'n'}=\left\langle c_{mn}c_{m'n'}\right\rangle$$

Die äußeren Matrizen haben hier die Indizes *n* und *m*, die inneren die Indizes *n*′ und *m*′. Glg. 18.29 beschreibt eine 4×4-Matrix einer etwas eigentümlichen (aber hier günstigen) Notation. Alle Einträge berechnen sich aus den Produkten aus der einzelnen Koeffizienten ($c_{1\uparrow}=1$, $c_{1\downarrow}=0$, $c_{2\uparrow}=0$, $c_{2\downarrow}=1$). Die Elemente der inneren Matrizes werden dabei alle mit denselben Koeffizienten von Teilchen 1 berechnet (z.B. mit $c_{1\uparrow}=1$ für die Teilmatrix links oben). Die Dichtematrix zum |↓↑>-Zustand wird zu

Glg. 18.30

$$\hat{\rho}\left(\left|\downarrow\uparrow\right\rangle\right)=\begin{bmatrix}\begin{bmatrix}0&0\\0&0\end{bmatrix}&\begin{bmatrix}0&0\\0&0\end{bmatrix}\\\begin{bmatrix}0&0\\0&0\end{bmatrix}&\begin{bmatrix}1&0\\0&0\end{bmatrix}\end{bmatrix}$$

Die Zustände |↑↓> und |↓↑> sind sogenannte „direkte Produkte“. Die Entropie ist gemäß Glg. 18.27 ist null. Diese direkten Produkte sind also reine Zustände.

*Die Zustände im Produktraum müssen aber nicht direkte Produkte sein.* Der sogenannte Singulett-Zustand (|↑↓> – |↓↑>)/$2^{1/2}$ (Abschnitt 17.2) ist kein direktes Produkt. Es gilt $c_{\uparrow\downarrow}=2^{-1/2}$ und $c_{\downarrow\uparrow}=-2^{-1/2}$. Die Dichtematrix zum Singulett-Zustand ist

Glg. 18.31

$$\hat{\rho}\left(\left|\uparrow\downarrow\right\rangle-\left|\downarrow\uparrow\right\rangle\right)=\begin{bmatrix}\begin{bmatrix}c_{\uparrow\uparrow}\cdot c_{\uparrow\uparrow}&c_{\uparrow\uparrow}\cdot c_{\uparrow\downarrow}\\c_{\uparrow\downarrow}\cdot c_{\uparrow\uparrow}&c_{\uparrow\downarrow}\cdot c_{\uparrow\downarrow}\end{bmatrix}&\begin{bmatrix}c_{\uparrow\uparrow}\cdot c_{\downarrow\uparrow}&c_{\uparrow\uparrow}\cdot c_{\downarrow\downarrow}\\c_{\uparrow\downarrow}\cdot c_{\downarrow\uparrow}&c_{\uparrow\downarrow}\cdot c_{\downarrow\downarrow}\end{bmatrix}\\\begin{bmatrix}c_{\downarrow\uparrow}\cdot c_{\uparrow\uparrow}&c_{\downarrow\uparrow}\cdot c_{\uparrow\downarrow}\\c_{\downarrow\downarrow}\cdot c_{\uparrow\uparrow}&c_{\downarrow\downarrow}\cdot c_{\uparrow\downarrow}\end{bmatrix}&\begin{bmatrix}c_{\downarrow\uparrow}\cdot c_{\downarrow\uparrow}&c_{\downarrow\uparrow}\cdot c_{\downarrow\downarrow}\\c_{\downarrow\downarrow}\cdot c_{\downarrow\uparrow}&c_{\downarrow\downarrow}\cdot c_{\downarrow\downarrow}\end{bmatrix}\end{bmatrix}=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}\begin{bmatrix}0&0\\0&1\end{bmatrix}&\begin{bmatrix}0&0\\-1&0\end{bmatrix}\\\begin{bmatrix}0&-1\\0&0\end{bmatrix}&\begin{bmatrix}1&0\\0&0\end{bmatrix}\end{bmatrix}$$

Wichtig ist nun, dass auch diese Matrix nur die Eigenwerte 0 oder 1 hat. Sie dazu Glg. 18.20. Auch ein Ensemble von Singulett-Zuständen gemäß Glg. 18.31 ist also rein. Beachten Sie, dass man die Dichte Matrix nicht für |↑↓> und |↓↑> separat berechnen und danach addieren darf. Wenn man das täte, würde man die Nicht-Diagonal-Elemente verlieren, will sagen, die Verschränkung verlieren.

Betrachte zwei Spins, welche zum Zeitpunkt $t = 0$ antiparallel zueinander ausgerichtet sind und einen Singulett Zustand bilden. Lasse diese Spins in irgendeiner Weise dissoziieren, so dass sie sich in entgegengesetzte Richtungen voneinander entfernen. Der Spin-Zustand soll dabei unverändert bleiben. Die Spins bleiben also antiparallel.

Es könnte nun sein, dass die beiden Spins so weit voneinander entfernt sind, dass man sich nur noch für den einen der beiden Spins interessiert. Für diesen einen Spin ist die Dichtematrix eine 2×2 Matrix. Man spricht von einer reduzierten Dichtematrix. Ohne Beweis berichten wir, dass man zu dieser reduzierten Dichtematrix gelangt, indem man die inneren Matrizen durch ihre Spuren ersetzt (vergleiche Glg. 18.14). Wenn wir uns nur für den Spin von Teilchen 1 interessieren, erhalten wir:

Glg. 18.32

$$\mathrm{Tr}_2\left(\hat{\rho}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\uparrow\downarrow\right\rangle-\left|\downarrow\uparrow\right\rangle\right)\right)\right)=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & 0\\ 0 & \frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

$\mathrm{Tr}_2$ bezeichnet hier die Spurbildung in der Untermatrix (mit Index 2).

*Unter bestimmten Bedingungen repräsentiert die reduzierte Dichtematrix einen gemischten Zustand auch dann, wenn die volle Dichtematrix aus einem reinen Zustand hervorging*. Das ist dann der Fall, wenn sogenannte „verschränkte“ Zustände zur Dichtematrix beitragen. Die Spurbildung über System 2 ist ein coarse-graining Prozess ähnlich der Parzellierung das Phasenraums in Abb. 18.2 rechts. Hier ignorieren wir aber nicht eine kleinräumige Variabilität der Wahrscheinlichkeitsdichte sondern eine mögliche Verschränkung von Teilchen 1 mit Teilchen 2. Dieses coarse-graining ist die wesentliche Quelle für die probabilistische Natur der quantenmechanischen Messung.

Wir drücken diesen Sachverhalt nochmals in Prosa aus. Es handelt sich beim Singulett-Zustand um eine kohärente Superposition von |↑↓> und |↓↑>. Die Frage, ob das System im |↑↓>-Zustand oder im |↓↑>-Zustand sei, ist damit *nicht* erlaubt. Sobald wir uns aber für Teilchen 2 nicht mehr interessieren, *ist* die Frage, ob Teilchen 1 im |↑>-Zustand oder im |↓>-Zustand sei, erlaubt. Wer das merkwürdig findet, ist in guter Gesellschaft. Es ist merkwürdig, führt aber nicht zu Paradoxien.

Einige abschließende Randbemerkungen:

- Sowohl in Quantenchemie als auch in der Analyse des Messprozesse befasst man sich mit Mehr-Teilchen-Systemen. Im Unterschied zur Quantenchemie hat man es bei Messungen mit *offenen* Quantensystemen zu tun. Es gibt eine Umgebung, deren umfassende Beschreibung nicht in Reichweite ist. Die Unterscheidung zwischen System und Umgebung kennt man aus der klassischen Thermodynamik. Dort gibt es aber keine Verschränkungen.
- Das, was sich in Abb. 18.4 unten rechts in den grauen Wolken befindet, sind in der quantenmechanischen Messung die anderen Parameter des Apparats (alle Parameter des Apparats außer dem Zeiger). Wenn man die Augen vor diesen anderen Eigenschaften des Apparats verschließt, steigt bei einer Messung (oft) die Entropie des untersuchten Ensembles (Abb. 18.3).
- Zur Dekohärenz bei Wechselwirkungen siehe auch Abb. 9.5 und Abb. 9.6.
- Wenn (aus guten Gründen) bestimmte Quantenkorrelationen vernachlässigt werden, steigt die Entropie. Es darf dabei nicht übersehen werden, dass die Fähigkeit zu vergessen eine wesentliche Eigenschaft aller komplexen Systeme ist. Wenn eine Information kopiert wird, dann muss der Datenträger seinen vor-

maligen Zustand vergessen. Das Relevanz-Konzept, welches sich aus der Vernachlässigung der Quantenkorrelationen ergibt, erzeugt eine Teil-Menge der Realität, die komplexe Systeme hervorbringen kann. (In der statistischen Mechanik spielt die Vernachlässigung von mikroskopischen Gegebenheiten eine ähnliche Rolle.)

- Quantenverschränkungen gelten bisweilen als *die* zentrale Besonderheit der QM. Sie definieren „quantumness".
- Man könnte mit gutem Grund der Meinung sein, „besonders" sei nicht die QM sondern im Gegenteil die klassische Mechanik. In dem Maße, in dem die Verschränkungen durch Dekohärenz verloren gehen, entsteht eine neues, besonderes Regelwerk, eben die klassische Mechanik. Es handelt sich um einen Vorgang der *Emergenz*. Andere Beispiele für Emergenz sind die Chemie (die auf der Physik aufbaut, ohne in ihr enthalten zu sein), das Bewusstsein (welches auf neurologischen Prozessen basiert).

Merke

- Ein wesentlicher coarse-graining Prozess in der QM, welcher die Entropie ansteigen lässt, besteht in der Vernachlässigung der Verschränkung zwischen Partikeln. Der verschränkte Zustand ist rein; der Zustand der nicht-verschränkten Einzelpartikel, wie er sich aus der reduzierten Dichtematrix ergibt, ist jedoch gemischt.

## 19 Anhänge

### *19.1 Abschätzung der elektronischen Polarisierbarkeit aus dem Bohr-Modell*

Wir gehen im Folgenden auf zwei Seitenaspekte des Bohr-Modells ein. Das Bohr-Modells kann die Größenordnung der elektronischen Polarisierbarkeit erklären. In Abschnitt 19.2 wird ausgehend vom Bohr-Modell erklärt, warum magnetische Effekte in der Chemie meist schwächer sind als elektrische Effekte.

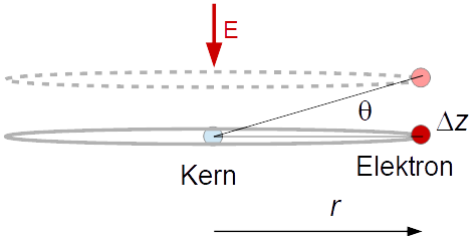



**Abb. 19.1**
Zur Herleitung des elektronischen Polarisationsvolumens aus dem Bohr'schen Atom-Modell.

Die elektronische Polarisierbarkeit geht über die korrelierten Quantenfluktuationen des Dipolmoments („Londonsche Dispersion-Wechselwirkung") und die dipole-induced-dipole-interaction („Debye-Wechselwirkung") in die van-der-Waals-Kraft ein. Man kann sie über den Brechungsindex experimentell bestimmen.[164] Man betrachtet für gewöhnlich die Größe $3(n^2-1)/(n^2+2)\cdot M/\rho$ und nennt diese Größe die „Mol-Refraktion". $n$ ist der Brechungsindex, $M$ ist das Molekulargewicht und $\rho$ ist die Dichte. Falls $n$ nahe bei 1 liegt, ist $3/(n^2+1) \approx 1$ und man diese beiden Faktoren vernachlässigen. Woher sie kommen, braucht hier nicht zu interessieren. Je höher der Brechungsindex (je höher $n^2-1$), desto höher die Molrefraktion. Der Ausdruck oben ist die linke Seite der sogenannten Lorentz-Lorenz-Gleichung

Glg. 19.1

$$\frac{3\left(n^2-1\right)}{n^2+1}\frac{M}{\rho} = \frac{N_A\alpha}{\varepsilon_0}$$

$\alpha$ ist mikroskopische Polarisierbarkeit, $\varepsilon_0$ ist die Permeabilität des Vakuums. Beide Seiten haben die Einheit Volumen pro Mol. *Bemerkenswerterweise ist dieses „Polarisations-Volumen" von der Größenordnung des Molvolumens (der betreffenden flüssigen oder festen Phase).* Der Quotient $\alpha/\varepsilon_0$ ist also ungefähr so groß wie das Molekül-Volumen. Das kann man anhand von Abb. 19.1 verstehen.

Betrachte ein Atom mit einem Elektron, welches im Abstand $r$ um den Kern kreist. Die Rotationsachse sei $z$ und das elektrische Feld wirke ebenfalls entlang der $z$-Richtung. Bedingt durch das Feld kreist das Elektron in einer Höhe $\Delta z$ *oberhalb* des Kerns. $\Delta z$ sei viel kleiner als $r$. Wir benutzen das Kräfte-Gleichgewicht. Die äußere Kraft entlang der $z$-Richtung ist

Glg. 19.2

$$F_{z,ext} = q \cdot E$$

Die innere Kraft folgt aus der Coulomb-Wechselwirkung als

Glg. 19.3

$$F_{z,\mathrm{int}} = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\sin\theta$$

Der Winkel $\theta$ unterliegt der Relation $\tan\theta = \Delta z/r$. Wegen $\Delta z << r$ gilt $\sin\theta \approx \tan\theta \approx \Delta z/r$ und die innere Kraft wird zu

---

[164] Den Brechungsindex bestimmt man bei einer bestimmten Frequenz, während zur Londonschen Dispersions-Wechselwirkung viele Frequenzen beitragen. Der Formalismus, der die Verbindung zwischen diesen beiden Phänomenen herstellt, führt den Namen Lifshitz-Theorie.

Glg. 19.4

$$F_{z,\mathrm{int}} = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\frac{\Delta z}{r}$$

Auflösen nach $\Delta z$ ergibt:

Glg. 19.5

$$\Delta z = -F_{z,\mathrm{int}}\frac{4\pi\varepsilon_0 r^3}{q^2}$$

Aus dem Kräfte-Gleichgewicht ($F_{z,ext} = -F_{z,int}$) folgt:

Glg. 19.6

$$\Delta z = qE\frac{4\pi\varepsilon_0 r^3}{q^2}$$

Die elektronische Polarisierbarkeit ist in etwa

Glg. 19.7

$$\alpha_{el} \approx \frac{q\Delta z}{E} = 4\pi\varepsilon_0 r^3$$

Wenn man $\alpha$ durch $4\pi\varepsilon_0$ teilt, erhält man $r^3$, also einen Wert in der Größenordnung des Molekülvolumens.

Merke

- Die elektronische Polarisierbarkeit geteilt durch $4\pi\varepsilon_0$ hat die Dimension eines Volumens und entspricht in etwa dem Volumen des Moleküls.

*19.2 Vergleich der Stärken von elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen*

Wir beschränken uns auf Dia- und Paramagnetismus (zum Ferromagnetismus s. Abschnitt 9). Wir wählen zur Demonstration die Energie von zwei Dipolen (elektrisch oder magnetisch) im Abstand $r$. Es gelten die Relationen

Glg. 19.8

$$E_{dip,el} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mu_{el}^2}{r^3} f(\theta_1,\theta_2,\phi)$$

$$E_{dip,mag} = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\mu_{mag}^2}{r^3} f(\theta_1,\theta_2,\phi)$$

$f$ ist eine Funktion der Winkel, die hier zu nicht interessieren braucht. Sie wird sich bei der Quotientenbildung weiter unten wegkürzen. $\mu_0$ ist magnetische Permeabilität des Vakuums. Eine typische Größe für einen elektrischen Dipol ist $ea_0$ mit $e$ der Elementar-Ladung und $a_0$ dem Bohr-Radius. Eine typische Größe für einen magnetischen Dipol ist $eva_0/2$ mit v der Geschwindigkeit des Elektrons gemäß dem Bohr-Modell. Die letztere Relation erklärt sich aus der Definition des magnetischen Dipolmoments als „Strom × Fläche“ mit dem Strom gegeben als $e/T = ev/(2\pi a_0)$ und der Fläche gegeben als $\pi a_0^2$.

Für den Quotienten der Wechselwirkungen findet man

Glg. 19.9

$$\frac{E_{dip,mag}}{E_{dip,el}} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\mathrm{v}^2}{4}$$

Das Produkt $\mu_0\varepsilon_0$ ist identisch mit $1/c^2$ ($c$ die Lichtgeschwindigkeit). Es ergibt sich

Glg. 19.10

$$\frac{E_{dip,mag}}{E_{dip,el}} \approx \frac{1}{4}\frac{\mathrm{v}^2}{c^2}$$

Wegen $\mathrm{v}/c \approx \alpha << 1$ ist dieser Quotient viel kleiner als eins.

Ein ähnliches Argument gibt es auch für die Wechselwirkung zwischen oszillierenden (elektrischen oder magnetischen) Dipolen und Licht. Beide Dipole strahlen Wellen ab. Beide Dipole können durch elektromagnetische Wellen zur Schwingung angeregt werden. Die Effizienz dieser Kopplung ist aber für elektrische Dipole größer als für magnetische Dipole. Deshalb werden wir, wenn wir die Auswahlregeln besprechen, stets elektrische Dipol-Übergänge betrachten. Achtung: Die NMR macht sich magnetische Dipol-Übergänge zunutze. Diese *gibt* es. Weil die magnetische Kopplung schwach ist, ist die NMR relativ unempfindlich.

Magnetische Effekte gibt es auch in der Atomphysik. Das bekannteste Beispiel ist die Aufspaltung der Natrium-D-Linie (Abschnitt 14), verbunden mit dem Namen „Feinstruktur“. Die Elektronen-Spins tragen ein magnetisches Dipolmoment. Gleichzeitig bilden die um den Kern rotierenden Elektronen einen Kreisstrom, welcher ebenfalls ein Dipolmoment erzeugt. Im Rahmen der „Spin-Bahn-Kopplung“ kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen diesen beiden Magneten. Sie können parallel oder antiparallel zueinander stehen; resultierend in einer Aufspaltung der Natrium-D-Linie. Arnold Sommerfeld fand bei der theoretischen Beschreibung der Feinstruktur einen Faktor $e^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar c)$ und gab ihm den Namen „Feinstruktur-Konstante“. Vor diesem Hintergrund möchte man die Feinstruktur-Konstante für ein Detail aus der Atomspektroskopie halten. Das wäre aber ein Missverständnis.

Merke

- Magnetische Effekte sind in der Chemie schwächer als elektrische Effekte.

*19.3 Formale Behandlung des Hilbert-Raum*

Die formalen Grundlagen der Quantenmechanik sind von einer bestechenden Ästhetik, aber diese Schönheit kann nur genießen, wer etwas in der Vektor-Rechnung zuhause ist.

19.3.1 Hintergrund

Wir setzen Vektoren im Allgemeinen als bekannt voraus. Im Ortsraum (dem klassischen Beispiel für einen Vektor-Raum) gibt es ein „inneres Produkt“, auch „Skalar-Produkt“ genannt (im englischen auch: „dot-product“). Das Skalarprodukt zweier Vektoren **a** und **b** ist eine Zahl (ein „Skalar“), gegeben als

Glg. 19.11

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = \mathbf{b}\cdot\mathbf{a} = |\mathbf{a}||\mathbf{b}|\cos\theta$$

|**a**| und |**b**| sind die Längen der Vektoren; θ ist der eingeschlossene Winkel. Die Länge eines Vektors ist gegeben als

Glg. 19.12

$$|\mathbf{a}| = \sqrt{\mathbf{a}\cdot\mathbf{a}}$$

Zwei Vektoren **a** und **b** heißen *orthogonal*, wenn ihr Skalarprodukt null ergibt.

Man wählt in einem Vektor-Raum (sei er zweidimensional) gerne eine „Orthonormal-Basis“ {$\bar{\boldsymbol{x}}_1$, $\bar{\boldsymbol{x}}_2$} aus Einheitsvektoren, welche senkrecht aufeinander stehen. Dann gilt

Glg. 19.13

$$\left\langle \bar{x}_i \middle| \bar{x}_j \right\rangle = \delta_{ij}$$

$\delta_{ij}$ ist das „Kronecker-δ“ ($\delta_{ij} = 1$ falls $i = j$, $\delta_{ij} = 0$ sonst). Für die Wahl der Basis gibt es mehrere Möglichkeiten. Oft passt man die Basis dem Problem an. Wenn die Ebene, für die man sich interessiert, ein Blatt Papier ist, wählt man die Basisvektoren parallel zu den Kanten des Papiers. Das muss man nicht tun, aber es ist günstig.

Wenn eine Basis gewählt ist, kann man jeden Vektor **a** schreiben als

Glg. 19.14

$$\boldsymbol{a} = a_1\bar{\boldsymbol{x}}_1 + a_2\bar{\boldsymbol{x}}_2$$

Die Zahlen $a_1$ und $a_2$ sind die *Koordinaten* des Vektors. Die Koordinaten errechnen sich als

Glg. 19.15

$$a_1 = \boldsymbol{a}\cdot\bar{\boldsymbol{x}}_1, \quad a_2 = \boldsymbol{a}\cdot\bar{\boldsymbol{x}}_2$$

Jedem Vektor sind ein-eindeutig seine Koordinaten zugeordnet. Alles, was es über Vektoren zu sagen gibt, kann man auch anhand der Koordinaten formulieren. Das innere Produkt ist gegeben als

Glg. 19.16

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} = \sum_i a_i b_i$$

In Vektor-Räumen wirken bisweilen „lineare Operatoren“. Beispiele sind die Drehungen, die Streckungen, und die Kombinationen aus beiden. Ein Operator $\hat{A}$ ist eine Vorschrift, aus Vektoren andere Vektoren zu erzeugen. Wir interessieren uns nur für lineare Operatoren (bezeichnet mit einem Dach). Für diese gilt

Glg. 19.17

$$\hat{A}\boldsymbol{a} = a_1\hat{A}\bar{\boldsymbol{x}}_1 + a_2\hat{A}\bar{\boldsymbol{x}}_2$$

Wegen der Linearität ist ein Operator vollständig durch seine Wirkung auf die Basis- Vektoren beschrieben. Man schreibt

Glg. 19.18

$$\hat{A}\bar{\boldsymbol{x}} = A_{11}\bar{\boldsymbol{x}}_1 + A_{12}\bar{\boldsymbol{x}}_2$$
$$\hat{A}\bar{\boldsymbol{y}} = A_{21}\bar{\boldsymbol{x}}_1 + A_{22}\bar{\boldsymbol{x}}_2$$

oder auch

Glg. 19.19

$$\hat{A}\begin{pmatrix}\bar{\boldsymbol{x}}_1\\ \bar{\boldsymbol{x}}_2\end{pmatrix} = \begin{bmatrix}A_{11} & A_{12}\\ A_{21} & A_{22}\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\bar{\boldsymbol{x}}_1\\ \bar{\boldsymbol{x}}_2\end{pmatrix}$$

$A_{ij}$ sind die Einträge der zum Operator gehörigen „Matrix“. Die Einträge der Matrix errechnen sich als

Glg. 19.20

$$A_{ij} = \bar{x}_j \cdot \left(\hat{A}\bar{x}_i\right)$$

Ausgeschrieben lautet Glg. 19.19

Glg. 19.21

$$\hat{A}\bar{\boldsymbol{x}}_i = \sum_j A_{ij}\bar{\boldsymbol{x}}_j$$

Man merkt sich diese Matrix-Multiplikation auch als „Zeile × Spalte“.

Unter den Operatoren spielen die Streckungen eine besondere Rolle. Die Analoga von Streckungen sind in der QM wichtig, weil jede Messung einem solchen Operator entspricht. Falls ein Operator $\hat{A}$ eine Streckung beschreibt, gilt für alle Paare von Vektoren $\boldsymbol{x}$ und $\boldsymbol{y}$ die Relation

Glg. 19.22

$$\boldsymbol{y}\cdot\hat{A}\boldsymbol{x} = \hat{A}\boldsymbol{y}\cdot\boldsymbol{x}$$

Man sagt auch, der Operator sei „selbstadjungiert“. Die zugehörige Matrix ist dann symmetrisch:

Glg. 19.23

$$A_{ij} = A_{ji}$$

Der Beweis von Glg. 19.23 benötigt etwas lineare Algebra. Wir lassen ihn aus.

Für alle Streckungen gibt es eine Orthonormal-Basis, in der aus der Matrix eine Diagonal-Matrix wird. In dieser Basis gilt für Mitglieder der Basis

Glg. 19.24

$$\hat{A}\bar{x}_i = A_{ii}\bar{x}_i$$

$A_{ii}$ heißt auch *Eigenwert*. $\bar{\boldsymbol{x}}_i$ ist *Eigenvektor*.

### 19.3.2 Die Wellenfunktionen als Vektorraum

Wellenfunktionen kann man zueinander addieren ($\psi_3 = \psi_1 + \psi_2$) und man kann sie mit einem Skalar multiplizieren ($\psi_2 = \alpha\, \psi_1$).[165] Deshalb bilden die Wellenfunktionen einen Vektorraum. Anders als der Ortsraum ist der Vektorraum der Funktionen unendlich-dimensional. Zunächst stehen die unendlich vielen Dimensionen den vektoriellen Eigenschaften der Wellenfunktion in keiner Weise entgegen. Außerdem wird man aber die konkrete Rechnungen stets mit endlich vielen Dimensionen durchführen und dabei immer noch approximative Ergebnisse erzielen. Von daher braucht man sich über die unendlich vielen Dimensionen nicht allzu viele Gedanken machen.

Man hat es bei der Beschreibung von Orbitalen häufig mit Funktionen zu tun, für die es keine analytischen Ausdrücke gibt. Ein analytischer Ausdruck wäre $\sin(kx)$ oder $\exp(-x^2/(4\sigma^2))$, aber für die meisten Orbitale existieren solche Ausdrücke wie gesagt nicht, und man muss die Funktion durch Angabe möglichst weniger numerischer Parameter möglichst gut beschreiben. Man beschreibt dazu die betreffende Funktion als eine gewichtete Summe von anderen, gut bekannten Funktionen. Das kennt man z.B. aus der Polynomreihe. Man könnte schreiben

Glg. 19.25

$$f(x) \approx f_0 + f_1 x + f_2 x^2$$

Eine solche „Reihenentwicklung“ könnte auch nach den Funktionen $\sin(nx)$ und $\cos(nx)$ mit $n$ einer ganzen Zahl stattfinden. Diese letztere Entwicklung führt den Namen Fourier-Entwicklung. Bei der Wahl der Funktionen, nach denen man die Orbital-Funktionen entwickelt, ist man in gewissen Grenzen frei. Man fasst nun die Funktion 1, $x$, und $x^2$ (oder andere Funktionen, nach denen entwickelt wird) als „Basis-Vektoren“ auf und bringt den Vektor-Raum Formalismus zu Anwendung.

Im Vektorraum der Wellenfunktionen ist das innere Produkt definiert als

Glg. 19.26

$$\int \psi_1^* \psi_2 \mathrm{d}^3 r$$

Dieser Vektorraum mit innerem Produkt führt den Namen Hilbert-Raum[166] Im Hilbert-Raum schreibt man das innere Produkt nicht mit dem Punkt (**a**·**b**), sondern verwendet die *Bra-Ket Notation* (abgeleitet von „bracket“ für Klammer). Eine Wellenfunktion heißt $|\psi\rangle$ und wird Ket-Vektor genannt. Die Bra-Ket Notation wird später auch auf Spins angewandt werden. Ein Spin-Zustand wird dann als $|\uparrow\rangle$ oder $|\downarrow\rangle$ bezeichnet. Oft werden zwischen „|“ und “>“ nur die Quantenzahlen angegeben ($|12\rangle$ statt $|\psi_{12}\rangle$). Multiplikation von links mit $\psi^*$ und nachfolgende Integration wird als $\langle\psi|$ notiert. $\langle\psi|$ ist ein „Bra-Vektor“. Die Bra-Vektoren sind nicht Funktionen, sondern „Funktionale“, also lineare Abbildungen vom Raum der Funktionen in den Körper der komplexen Zahlen. Die Funktionale lassen sich genauso addieren und mit Skalaren multiplizieren wie die Funktionen selber auch. Man bezeichnet den Raum der Bra-Vektoren bisweilen auch als den dualen Vektor-Raum. In Bra-Ket Notation wird das innere Produkt geschrieben als

---

[165] Hier wurde die Normierung unterschlagen. Weiterhin: Man verwechsle die Skalarmultiplikation nicht mit dem Skalarprodukt im Sinne von Glg. 19.11 und Glg. 19.26.

[166] Genaugenommen ist es ein Prä-Hilbert-Raum. Der Hilbert-Raum muss „abgeschlossen“ sein. Damit ist gemeint, dass für jede konvergierende Folge von Funktionen auch der Grenzwert in dem betreffenden Vektor-Raum liegt.

Glg. 19.27

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \psi_2 \mathrm{d}^3 r$$

Wenn man $\psi_1$ und $\psi_2$ vertauscht, wird das innere Produkt zu dem komplex konjugierten Wert:

Glg. 19.28

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle^*$$

Zwei Wellenfunktionen heißen *orthogonal* zueinander, wenn das innere Produkt null ist. Übungsaufgabe: Zeigen Sie, dass die Funktionen zu $n = 1$ und $n = 2$ in Gleichung Glg. 4.31 orthogonal zueinander sind. Integrieren Sie von 0 bis $L$.

Die Norm einer Wellenfunktion (die Länge eines Vektors im Hilbert Raum) ist die Wurzel des inneren Produkt der Wellenfunktion mit sich selbst:

Glg. 19.29

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle} = \sqrt{\int \psi^* \psi \mathrm{d}^3 r} = \sqrt{\int |\psi|^2 \, \mathrm{d}^3 r}$$

Die Wellenfunktionen der QM sind auf eins normiert. Vektoren im Hilbert-Raum können aber im Allgemeinen durchaus nicht-normiert sein. Schreiben sie nicht $|\psi|$ für die Norm. Das könnte mit dem Betrag der Wellenfunktion am Ort $r$ verwechselt werden.

Wie den anderen Vektorräumen auch, kann man dem Hilbert-Raum eine Basis geben und damit ein Koordinaten-System definieren. Es ist für viele Rechnungen günstig, wenn die Basisvektoren zueinander orthogonal sind und die Norm 1 haben. Eine solche Basis ist ein *Orthonormalsystem*. Bezeichne die Basis-Funktionen als $\phi_i$ mit $i = 1, \ldots, \infty$. Dann gilt für ein Orthonormalsystem

Glg. 19.30

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \phi_j \mathrm{d}^3 r = \delta_{ij}$$

wenn eine Basis eines Vektor-Raums existiert, kann man jede beliebige Funktion $|\psi>$ nach dieser Basis entwickeln:

Glg. 19.31

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |\phi_i\rangle$$

Der Satz der Entwicklungskoeffizienten $\{c_i\}$ bestimmt die Funktion vollständig. Die Entwicklungskoeffizienten entsprechen den Koordinaten eines Vektors im Ortsraum. Die rechte Seite ist eine unendliche Summe (eine Reihe). Die Reihe konvergiert gegen eine wohldefinierte Funktion, nämlich die Wellenfunktion auf der linken Seite. Weil die Reihe konvergiert, kann man die Summation nach einer endlichen Zahl von Summanden abbrechen und $\psi$ mit dieser endlichen Summe approximieren.

Wenn die Basis eine Orthonormal-Basis ist, errechnen sich die Koeffizienten $c_i$ als

Glg. 19.32

$$c_i = \langle \psi | \phi_i \rangle$$

*Operatoren* sind Rechenregeln, um eine Wellenfunktion in eine andere Wellenfunktion zu überführen. Operatoren werden mit Dach notiert. Zwei Beispiele: Ein multiplikativer Operator multipliziert die Funktion mit einer anderen Funktion. Der Potential-Operator aus der Schrödinger-Gleichung ist ein multiplikativer Operator. Die Differential-Operatoren bilden die Ableitung (oder auch die zweite Ableitung) der betreffenden Funktion. Die Schrödinger-Gleichung enthält mit dem $\nabla^2$ auch einen Differential-Operator.

Ein Operator heißt linear, wenn er mit der Addition und der Skalarmultiplikation vertauscht, d.h. wenn $\hat{A}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{A}\psi_1 + \hat{A}\psi_2$ und $\hat{A}(\alpha\psi) = \alpha\hat{A}\psi$. Wenn eine Basis existiert und die Wellenfunktionen durch ihre Koordinaten-Tupel dargestellt sind, kann man Operatoren durch *Matrizen* darstellen.

*Selbstadjungierte Operatoren* genügen für alle Paare von Wellenfunktionen $\psi_i$ und $\psi_j$ der Relation[167]

Glg. 19.33

$$\left\langle \psi_i \middle| \hat{A} \middle| \psi_j \right\rangle = \left\langle \psi_j \middle| \hat{A} \middle| \psi_i \right\rangle^*$$

Ein Beispiel: Der Impulsoperator ($\hat{p_x} = \hbar/\mathrm{i}\ \partial/\partial x$) ist selbstadjungiert. Zum Beweis benutzt man partielle Integration und $\psi(\pm\infty) = 0$.

Glg. 19.34

$$\int \psi_2 * \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} \psi_1 \mathrm{d}x = \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \left[ \psi_2 * \psi_1 \right]_{-\infty}^{\infty} - \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \int \frac{\partial}{\partial x} \left( \psi_2 * \right) \psi_1 \mathrm{d}x$$

$$= \left( \left( -\frac{\hbar}{\mathrm{i}} \int \frac{\partial}{\partial x} \left( \psi_2 * \right) \psi_1 \mathrm{d}x \right) * \right) * = \left( \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \int \frac{\partial}{\partial x} \left( \psi_2 \right) \psi_1 * \mathrm{d}x \right) *$$

$$= \left( \int \psi_1 * \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} \psi_2 \mathrm{d}x \right) *$$

Die Matrizen zu selbstadjungierten Operatoren sind „hermitisch“. Eine Matrix ist hermitisch, wenn ihre Transponierte identisch zur ihrer komplex Konjugierten ist:

Glg. 19.35

$$A_{ji} = A_{ij}^*$$

Wenn eine Orthonormal-Basis gegeben ist, kann man alle Funktionen durch ihre Entwicklungskoeffizienten nach den Basis-Funktionen (durch die „Koordinaten“) darstellen. Dann wird das innere Produkt zu

Glg. 19.36

$$\left\langle \psi_A \middle| \psi_B \right\rangle = \sum_i c_{i,A}^* c_{i,B}$$

Bra- und Ket-Vektoren sind dann Zeilen und Spalten-Vektoren, die nach den aus der linearen Algebra bekannten Regeln (Zeile × Spalte) kontrahiert werden.

Es wurde oben betont, dass man eine gewisse Freiheit hat, Basis-Vektoren (also Basis-Funktionen) günstig zu wählen. Wenn ein bestimmter Operator besonders wichtig ist (wie das z.B. für den Hamilton-Operator der Fall ist), dann ist es günstig, wenn die zu diesem Operator gehörige Matrix in der gewählten Basis *Diagonalform* annimmt. Für eine Matrix in Diagonalform sind nur die Diagonal-Elemente ungleich

[167] Wir gehen hier über einige technische Details hinweg.

null. Diagonalform vereinfacht alle Rechnungen mit Matrizen ganz enorm. Wenn die Matrix Diagonalform hat und die Diagonal-Elemente $A_{ii}$ heißen, gilt für alle Basis-Funktionen

Glg. 19.37

$$\hat{A}\left|\phi_i\right\rangle = A_{ii}\left|\phi_i\right\rangle = a_i\left|\phi_i\right\rangle$$

Im zweiten Schritt wurde $A_{ii}$ in $a_i$ umbenannt. Glg. 19.37 muss noch etwas genauer betrachtet werden. Wir schreiben sie etwas allgemeiner als

Glg. 19.38

$$\hat{A}\left|\psi\right\rangle = a\left|\psi\right\rangle$$

$\hat{A}$ auf der linken Seite dieser Gleichung ist ein Operator, $a$ auf der rechten Seite ist ein Skalar. Wenn für einen Vektor (eine Funktion, einen Zustand) die Glg. 19.37 gilt, dann handelt es sich im einen *Eigenvektor* (eine *Eigenfunktion*, einen *Eigenzustand*) zum Operator $\hat{A}$. $a$ ist der *Eigenwert*. Glg. 19.37 ist eine *Eigenwert-Gleichung*. Wenn ein Operator $\hat{A}$ in einer Basis Diagonalform hat, dann besteht die Basis aus Eigenfunktionen zum Operator $\hat{A}$ und die Diagonal-Elemente sind die zugehörigen Eigenwerte.

Der *Spektral-Satz der Funktional-Analysis* besagt, dass es erstens zu jedem selbstadjungierten linearen Operator eine Orthonormal-Basis gibt, welche nur aus Eigenfunktion besteht, und dass zweitens die Eigenwerte (die Diagonal-Elemente der Matrix in diesem Koordinatensystem) alle reell sind. Man sagt: Die selbstadjungierten Operatoren sind „diagonalisierbar“. Das wirft die Frage auf, wie man aus einer beliebigen Basis heraus diejenige Basis findet, die den Operator diagonalisiert. Anders gesagt: Die Matrix sei hermitisch, aber nicht in Diagonalform: Wie findet man die Eigenvektoren? Das ist ein klassisches Problem der linearen Algebra mit einem genauso klassischen Rezept zu seiner Lösung. Wir führen diese Rechnung in Abschnitt 9 für einen zweidimensionalen Hilbert-Raum vor. Diese Rechnung möchte man nicht täglich von Hand durchführen müssen, aber wirklich schwierig ist sie nicht.

Offensichtlich sind die selbstadjungierten linearen Operatoren besonders gutmütige Operatoren. Noch besser: *Jeder Messgröße (jeder Observablen) entspricht in der QM ein selbstadjungierter linearer Operator*. Eine Messgröße ist z.B. die Energie; der zugehörige Operator ist der Hamilton-Operator (z.B. Glg. 4.23). Eine andere Observable ist der Impuls. Der zugehörige Operator ist der Impulsoperator $\hat{p_x} = \hbar/\mathrm{i}\ \partial/\partial x$. Dies sind nur Beispiele. Es gibt viele weitere Operatoren.

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ist eine Eigenwert-Gleichung wie Glg. 19.37. Sie sei nochmals niedergeschrieben:

Glg. 19.39

$$\hat{H}\left|\psi\right\rangle = E\left|\psi\right\rangle$$

Wenn Glg. 19.39 gilt, ist $|\psi>$ ein Eigenzustand zum Hamilton-Operator; $E = \hbar\omega$ ist der zugehörige Eigenwert.

Wir fassen die Ergebnisse zusammen und deuten Konsequenzen für die Computer-Chemie an:

- Die Quantenchemie lebt ganz weitgehend im Hilbert-Raum. Die Maschinerie baut auf der linearen Algebra auf. Es gibt Unzahlen von großen Matrizen, die in der einen oder anderen Weise algebraisch manipuliert werden.

- Die Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator (die Orbitale) spielen eine herausragende Rolle. Wenn die Orbitale eines Moleküls gefunden sind, sind alle nachfolgenden Rechnungen vergleichsweise einfach.
- Ein günstiger Satz von Basis-Funktionen ist von großer praktischer Bedeutung. Die Anzahl der Basis-Funktionen sollte möglichst klein sein und die Entwicklung der Molekülorbitale nach den Basis-Funktionen sollte den wahren Molekülorbitalen möglichst nahe kommen.
- Die Koeffizienten von Zuständen in einer Basis werden durch Integration errechnet. Deshalb müssen die Basis-Funktionen eine analytische Integration zulassen. Numerische Integration wäre zu teuer. Man verwendet meistens Gauß-Funktionen und Abwandlungen von Gauß-Funktionen. Man verwendet sie auch dann, wenn die Basis dann keine Orthonormal-Basis mehr ist. Mit den resultierenden technischen Komplikationen kann man umgehen. (Die Orthogonalität der Basis geht auch aus anderen Gründen verloren.)
- Nochmals zur Erinnerung: Bisher war die Rede von Ein-Teilchen-Wellenfunktionen. Die Computer-Chemie muss sich mit Mehr-Teilchen-Systemen befassen (Abschnitt 17).

Merke
- Die Wellenfunktionen bilden einen Vektorraum, den Hilbert-Raum.
- Der Hilbert-Raum hat ein inneres Produkt, nämlich $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \int\psi_1^*\psi_2\, d^3r$
- Wenn eine Funktion *Eigenfunktion* zu einer *Observablen* ist, gilt $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ mit *a* (einem Skalar) dem *Eigenwert*.
  Die selbstadjungierten linearen Operatoren (unter ihnen der Hamilton-Operator) haben einen Satz von zueinander orthogonalen Eigenfunktionen. Die Eigenwerte sind reell.

### 19.3.3 Der Erste Hauptsatz (Energie-Erhaltung)

Die Definition des Erwartungswertes (Abschnitt 9.1) zusammen mit der Orthogonalität der Basis-Funktionen erlaubt es uns, die Energie-Erhaltung zu behandeln. Wir holen etwas aus.

Die Energie ist ein neuzeitliches Konzept. Die Römer hatten ein klares Verständnis von Kräften; die Energie als die „Fähigkeit, Arbeit zu leisten," kannten sie *nicht*. Insbesondere war ihnen nicht klar, dass die Energie erhalten sein könnte. Wegen der Reibungsverluste ist die Fähigkeit, Arbeit zu leisten, ja in der Tat fast nie erhalten. Der erste Hauptsatz wurde formuliert, nachdem man die spezielle Rolle der Wärme verstanden hatte. Erhalten ist die *Summe* aus der Fähigkeit, Arbeit zu leisten, und der Wärme-Energie.

Auf mikroskopischer Ebene tritt der Unterschied zwischen der Wärme-Energie und der Fähigkeit, Arbeit zu leisten nicht auf.[168] Wenn man sich auf die Mikro-Ebene beschränkt, ist der Beweis der Energie-Erhaltung einfach. Es gilt

Glg. 19.40

$$\langle E\rangle = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \left\langle \sum_i c_i^*\phi_i^* \middle| \sum_j \hbar\omega_j c_j\phi_j \right\rangle =$$

$$= \sum_{ij} c_i^*\hbar\omega_j c_j\phi_i \langle\phi_i^*|\phi_j\rangle == \sum_{ij} c_i^*\hbar\omega_j c_j\phi_i\delta_{ij} = \sum_j \hbar\omega_j |c_j|^2$$

Solange also die Frequenzen $\omega_j$ zeitlich konstant sind, ist auch der Energie-Erwartungswert konstant. Natürlich gilt das Argument nur, solange das externe Potential zeitlich konstant ist. Das ist z.B. dann nicht der

[168] Wärme-Energie ist Energie enthalten in der ungeordneten Bewegung *vieler* Teilchen.

Fall, wenn das Molekül elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt ist oder wenn es einen Stoß erfährt. Dann kann sich die Energie verändern, z.B. durch Absorption von Strahlung oder durch inelastische Streuung.

Merke

- Für Systeme, deren Hamilton-Operator nicht explizit Zeit-abhängig ist (deren Hamilton-Operator invariant unter Verschiebung entlang der Zeit-Achse ist), ist die Energie erhalten.

### 19.3.4 Behandlung des Doppelmulden-Potentials im Vektorraum-Formalismus

Wir arbeiten die Behandlung des Doppelmulden-Potentials im Folgenden so auf, dass das Verfahren auf „Atomorbitale“ und „Molekülorbitale“ erweitert werden kann. In der Molekülphysik führt dieses Verfahren den Namen „Linear Combination of Atomic Orbitals“ (LCAO). Wir wählen als Basis des Hilbert-Raums die Funktionen $\psi_L$ und $\psi_R$ und hoffen, dass die Fehler, die sich aus dieser Beschränkung ergeben, klein sind. Fehler könnten sich nicht nur aus der Kleinheit der Basis ergeben, sondern auch dadurch, dass die beiden Funktionen $\psi_L$ und $\psi_R$ nicht strikt orthogonal zueinander sind. Es gibt ein nicht verschwindendes „Überlapp-Integral“ ($S = \int \psi_L \psi_R \, dx$).

Den Hamilton-Operator approximieren wir durch eine 2×2 Matrix:

Glg. 19.41

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix}$$

„1“ und „2“ entsprechen „Links“ und „Rechts“. Aus Symmetrie-Überlegungen folgt, dass die beiden Diagonal-Elemente und die beiden Nebendiagonal-Elemente gleich groß sein müssen. Wir nennen die Diagonal-Elemente $H_D$ und die Nebendiagonal-Elemente $\delta$.

Glg. 19.42

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} H_D & \delta \\ \delta & H_D \end{bmatrix}$$

Wir rechnen hier $H_D$ und $\delta$ nicht explizit aus.[169] Man kann aber einsehen, dass der Betrag von $\delta$ viel kleiner sein muss als der Betrag von $H_D$, wenn der Abstand der Potentialmulden hinreichend groß ist. Falls die beiden Potentialtöpfe unendlich weit auseinander liegen, sehen die Wellenfunktionen nur den jeweils eigenen Potentialtopf. Dann sind $\psi_1$ und $\psi_2$ Eigenfunktionen zum Hamilton Operator. Der Hamilton-Operator hat dann Diagonalform und $\delta$ ist null. Wir wählen nun den Abstand der Potentialtöpfe so, dass die Kopplung zwischen den Potentialtöpfen nicht verschwindet, aber dass sie aber trotzdem klein ist im Sinne von $|\delta| << |H_D|$.

Die Eigenwert-Gleichung in Matrix-Form lautet:

Glg. 19.43

$$\begin{bmatrix} H_D & \delta \\ \delta & H_D \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$$

[169] Eine ähnliche Rechnung wird in Abschnitt 11.1 vorgeführt.

$\alpha_1$ und $\alpha_2$ sind die Entwicklungskoeffizienten der Energie-Eigenfunktionen nach den Basis-Funktionen. Achtung: An dieser Stelle könnten $\alpha_1$ und $\alpha_2$ grundsätzlich beliebige Werte annehmen (z.B. auch 0.1 und 0.9). Wir hatten oben aus Symmetrie-Gründen nur die symmetrische und die antisymmetrische Lösung betrachtet. Dieses Symmetrie-Argument wird in Glg. 19.43 nicht vorausgesetzt. (Die Symmetrie ist aber in der Hamilton-Matrix enthalten insofern, als die beiden Diagonal-Elemente und die beiden Nebendiagonal-Elemente gleich groß sind.)

Wir bringen *E* auf die linke Seite und erhalten

Glg. 19.44

$$\begin{bmatrix} H_D - E & \delta \\ \delta & H_D - E \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = 0$$

Glg. 19.44 ist ein homogenes lineares Gleichungssystem. Mit „homogen“ ist gemeint, dass die rechte Seite null ist (will sagen: dass es keine Terme gibt, welche nicht entweder proportional zu $\alpha_1$ oder proportional zu $\alpha_2$ sind). Homogene lineare Gleichungssysteme haben nur dann eine nicht-triviale Lösung (eine Lösung mit $(\alpha_1,\alpha_2) \neq (0,0)$), wenn die Determinante der Matrix verschwindet. Die Determinante einer 2×2 Matrix ist gegeben als $a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$. Für benutzen hier nicht die allgemeine Formel sondern rechnen direkt. Ausgeschrieben lautet Glg. 19.44 („Zeile × Spalte“)

Glg. 19.45

$$\begin{aligned} (H_D - E)\alpha_1 + \delta\alpha_2 &= 0 \\ \delta\alpha_1 + (H_D - E)\alpha_2 &= 0 \end{aligned}$$

Wir formen um

Glg. 19.46

$$\begin{aligned} (H_D - E)\alpha_1 &= -\delta\alpha_2 \\ -\delta\alpha_1 &= (H_D - E)\alpha_2 \end{aligned}$$

Wir teilen die obere durch die untere Gleichung

Glg. 19.47

$$\frac{(H_D - E)}{-\delta} = \frac{-\delta}{(H_D - E)}$$

Es ergibt sich

Glg. 19.48

$$(H_D - E)^2 = \delta^2$$

und

Glg. 19.49

$$E_{1,2} = H_D \pm \delta$$

Es gibt also zwei verschiedene Energie-Eigenwerte, deren Differenz $2\delta$ ist. Jetzt müssen wir noch die Energie-Eigenwerte in Glg. 19.43 einsetzen, um die Eigenfunktionen zu ermitteln:

Glg. 19.50

$$\begin{bmatrix} H_D - (H_D \pm \delta) & \delta \\ \delta & H_D - (H_D \pm \delta) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = 0$$

Für den Energie-Eigenwert $H_D + \delta$ folgt $\alpha_1 = \alpha_2$. Dies ist die symmetrische Kombination. Der Eigenwert $H_D + \delta$ führt zur antisymmetrischen Kombination ($\alpha_1 = -\alpha_2$).

*19.4 Term-Schemata und Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie*

Ergänzend zu Abschnitt 6 besprechen wir im Folgenden den Zusammenhang zwischen den Termschemata und den Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie. Dieser Zusammenhang ist – zumindest grundsätzlich – einfach. Die Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie sind Ableitungen der thermodynamischen Potentiale. Diese ergeben sich aus der Zustandssumme und die Zustandssumme ergibt sich aus den Termschemata.

Wir besprechen zunächst (ohne die volle Rechnung) die Wärmekapazität von gasförmigem $CO_2$. Die experimentellen Werte sind in Abb. 19.2 eingetragen. Achtung: Es gibt hier keine einfachen Regeln. Der Gleichverteilungssatz greift nicht, weil die Schwingungen partiell eingefroren sind. Deshalb hängt die Wärmekapazität von der Temperatur ab.

Die spezifische Wärmekapazität ist die Ableitung der molaren Inneren Energie nach der Temperatur:

Glg. 19.51

$$c_V = \left( \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \right)_V$$

Die Innere Energie $U$ und die Freie Energie $A$ sind verknüpft durch die Relation

Glg. 19.52

$$U = A + TS$$

(Oft merkt man sich die inverse Relation $A = U - TS$.) Die Entropie $S$ ist gegeben

Glg. 19.53

$$S = -\left( \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T} \right)_V$$

Wenn man also die Freie Energie $A$ als Funktion der Temperatur kennt, kann man sich – relativ einfach – die Wärmekapazität errechnen. *Alle* Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie[170] sind in der einen oder anderen Weise Ableitungen der thermodynamischen Potentiale ($U$, $A$, $H$, $G$, und weitere). Alle thermodynamischen Potentiale kann man sich aus der Freien Energie errechnen.

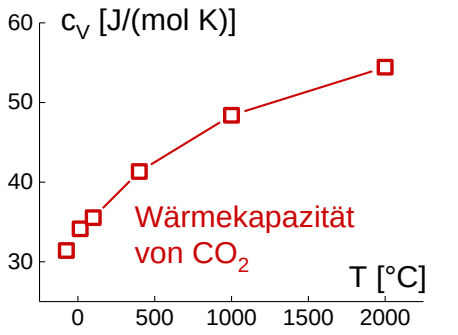



**Abb. 19.2**
Die Wärmekapazität von $CO_2$ als Funktion der Temperatur.
*en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide_(data_page)*

Ein zentrales Ergebnis der statistischen Mechanik ist eine Formel, die $A$ mit den Termschemata verbindet. Die Freie Energie ist gegeben als

[170] Nur die *Gleichgewichts*-Eigenschaften werden von diesem Formalismus erfasst. Bei Stahl mit seinem Gedächtnis kann die Zustandssumme ihre Wirkung nicht entfalten.

Glg. 19.54

$$A = -k_B T \ln Q$$

*Q* ist die *Zustandssumme*. Die Zustandssumme errechnet man aus den Termschemata gemäß

Glg. 19.55

$$Q = \sum_{Zustände\ i} \exp\left( -\frac{E_i - E_0}{k_B T} \right)$$

$E_0$ ist die Energie des Grundzustands.

Glg. 19.54 ist so fundamental, dass wir sie kurz beweisen. Wir greifen hier vor auf die Definition der Entropie aus Abschnitt 18.2. Es gilt

Glg. 19.56

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum p_i \ln p_i = -k_B \sum p_i \ln \frac{\exp\left(-\left(E_i - E_0\right)/k_B T\right)}{Q} \\ &= -k_B \sum p_i \left(-\left(E_i - E_0\right)/k_B T - \ln Q\right) = \frac{1}{k_B T} k_B \sum p_i \left(E_i - E_0\right) + k_B \sum p_i \ln Q \\ &= \frac{U - U_0}{T} + k_B \ln Q \end{aligned}$$

Glg. 19.54 folgt mit $A = U - TS$, wobei der Energie-Nullpunkt bei $U_0$ gewählt wurde.

Grundsätzlich ist die Vorgehensweise einfach und wir könnten mit den Kenntnissen, die wir in dieser Vorlesung erarbeitet haben, die spezifische Wärmekapazität von $CO_2$ errechnen. (Details sind Teil der Vorlesung „Statistische Thermodynamik“.) Es würde sich eine kleine Differenz zwischen der Rechnung und den experimentellen Werten ergeben, weil wir für dieser Rechnung $CO_2$ als ein ideales Gas (ohne intermolekulare Wechselwirkungen) approximieren müssen. Grundsätzlich werden auch intermolekulare Wechselwirkungen von diesem Formalismus erfasst. Es muss aber dann das Termschema nicht für die isolierten Moleküle errechnet werden, sondern für die Probe als Ganze. Das ist komplizierter, ändert aber nichts an dem Verfahren als solchem.

Dieser Formalismus bleibt auch dann intakt, wenn die Moleküle aufgrund häufiger „Messungen“ (will sagen: Wechselwirkungen) nicht in den Energie-Eigenzuständen vorliegen, sondern in Überlagerungen derselben. Das wird eindrücklich belegt bei der Berechnung einer Teil-Zustandssumme, nämlich der sogenannten Translations-Zustandssumme. Diese erfasst nur Translation, nicht Vibration und Rotation. Für die Berechnung der Translations-Zustandssumme verwendet man das Termschema des Teilchens im Kasten (!). Der Kasten ist hier nicht einige Å breit, so wie bei Molekülen (Abschnitt 4.7), sondern einige cm. Die Moleküle bilden keine stehenden Wellen im Gefäß. Die Moleküle bilden Wellenpakete, welche sich aus einer Überlagerung von stehenden Wellen ergeben (Abb. 4.18). Die Translations-Zustandssumme wird gleichwohl aus dem Termschema der Energie-Eigenzustände errechnet.

Die volle Rechnung führen wir für den Druck eines einatomigen idealen Gases vor. Es gilt

Glg. 19.57

$$p = -\frac{\partial A}{\partial V} = -N_{partikel} \frac{\partial A_{Partikel}}{\partial V}$$

Wir haben benutzt, dass für das ideale Gas die Freie Energie die Summe der Freien Energien der Einzelteilchen ist.[171] Wir nutzen aus, dass $A = -k_B T \ln Q$

Glg. 19.58

$$p = -N_{partikel} \frac{\partial}{\partial V}\left(-k_B T\right) \ln Q_{Partikel} = nRT \frac{1}{Q_{Partikel}} \frac{\partial}{\partial V} Q_{Partikel}$$

Die Partikel-Zustandssumme $Q_{Partikel}$ (auch: „Molekül-Zustandssumme“, obwohl es sich hier um ein Atom handelt) ist

Glg. 19.59

$$\begin{aligned} Q_{Partikel} &= \sum_{nx,ny,nz=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)}{8mL^2 \quad k_B T}\right) \\ &= \sum_{nx,ny,nz=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2 n_x^2}{8mL^2 k_B T}\right) \exp\left(\frac{-h^2 n_y^2}{8mL^2 k_B T}\right) \exp\left(\frac{-h^2 n_z^2}{8mL^2 k_B T}\right) \\ &= \left(\sum_{nx=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2 n_x^2}{8mL^2 \quad k_B T}\right)\right)^3 \end{aligned}$$

Man kann die Molekül-Zustandssumme für die drei Dimensionen separat ausrechnen und am Schluss die 3. Potenz bilden. $L$ (einige cm) ist die Kantenlänge des (als kubisch angenommenen) Kastens. In 1D gilt

Glg. 19.60

$$Q_{Partikel,1D} = \left(\sum_{nx=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2 n_x^2}{8mL^2 \quad k_B T}\right)\right)^3 \approx \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{n_x^2}{2\sigma^2}\right) \mathrm{d}n_x$$

$$\text{mit } \sigma^2 = \frac{1}{2} \frac{8mL^2 k_B T}{h^2}$$

Weil die Niveaus dicht liegen, kann man von der Summe zum Integral übergehen. Wir finden eine Gauß-Funktion und nennen deren Standardabweichung σ. Das Integral der Gauß-Funktion darf man sich merken als

Glg. 19.61

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \mathrm{d}n_x = \sqrt{2\pi}\sigma$$

Damit folgt (beachten Sie die Integralgrenzen)

Glg. 19.62

$$Q_{Partikel,1D} = \frac{1}{2}\sqrt{2\pi}\sqrt{\frac{1}{2}\frac{8mL^2 k_B T}{h^2}} = \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{h^2}} L = \frac{L}{\Lambda}$$

Im letzten Schritt wurde die thermische Wellenlänge $\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$ eingeführt. Λ ist von der Größenordnung des Durchmessers der Wellenpakete (nicht trivial und nicht strikt immer korrekt, aber unwesentlich für das hier vorgeführte Argument). Mit $V = L^3$ ergibt sich

---

[171] Das ist streng genommen nur für die Ableitung $\partial A/\partial V$ strikt korrekt. Für die Freie Energie selbst gilt $A_{tot} = N_{partikel}\, A_{partikel} - (N_{partikel} \ln(N_{partikel} - 1))$. Der zweite Term ist eine Konsequenz der Ununterscheidbarkeit. Er verschwindet bei der Differentiation nach $V$.

Glg. 19.63

$$Q_{Partikel} = \left(\frac{L}{\Lambda}\right)^3 = \frac{V}{\Lambda^3}$$

Einsetzen in Glg. 19.58 ergibt das ideale Gasgesetz:

Glg. 19.64

$$p = nRT\,\frac{\Lambda^3}{V}\,\frac{\partial}{\partial V}\,\frac{V}{\Lambda^3} = \frac{nRT}{V}$$

Einige abschließende Bemerkungen zum idealen Gasgesetz. Das ideale Gasgesetz wird in Physikalischer Chemie oft aus der kinetischen Gastheorie hergeleitet. Gemäß dieser Theorie fliegen die Partikel geradlinig durch den Raum und stoßen von Zeit zu Zeit miteinander und stoßen auch mit der Wand. Die mittlere freie Weglänge $\lambda$ ist gegeben als $N/V$ / ($2^{1/2}\sigma$) mit $N/V$ der Anzahldichte und $\sigma$ dem Stoßquerschnitt.

Das ideale Gasgesetz gilt aber auch in der Sonne (gilt auch in manchen Plasmen). Für ein Plasma greift die kinetische Gastheorie nicht, weil die Coulomb-Wechselwirkung „langreichweitig“ ist. Damit ist die Abstandsabhängigkeit gemäß l/*r* gemeint. Für das 1/*r*-Potential ist der Stoßquerschnitt formal unendlich. Eine mittlere freie Weglänge ist nicht definiert. Die Partikel bewegen sich *immer* auf gekrümmten Bahnen. Deshalb ist Plasmaphysik so kompliziert.

Das ideale Gasgesetz gilt auch solche Plasmen, bei denen die kinetische Energie größer ist als die Energie in den Wechselwirkungen. Es gilt ganz allgemein

Glg. 19.65

$$pV = \frac{2}{3}\left\langle E_{kin}\right\rangle - \frac{1}{6}\sum_{m,n}\vec{F}_{mn}\cdot\vec{r}_{mn} = Nk_BT - \frac{1}{6}\sum_{m,n}\vec{F}_{mn}\cdot\vec{r}_{mn}$$

Die Summe rechts ist (bis auf einen Faktor 2/3) das innere Virial. Wenn dieser Term nicht ins Gewicht fällt, gilt approximativ das ideale Gasgesetz.

Wie oben gezeigt wurde, kann man das ideale Gasgesetz auch aus dem Termschema des Teilchens im Kasten herleiten. Beachten Sie: Im idealen Gasgesetz ist der Druck proportional zur Temperatur. Die Delokalisationsenergie aus der Quantenmechanik ist es nicht.