

Moleküle 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.

Inhalt

1	Vorbemerkungen und Einleitung	4
2	Quantisierung	7
2.1	Die Atomhypothese	7
2.2	Quantisierung von Schall und Licht	9
2.3	Der Photo-Effekt	16
2.4	Exkurs: Photoelektronen-Spektroskopie	16
3	Das Bohr'sche Atom-Modell	20
3.1	Die beiden Grundgleichungen	20
3.2	Die Elektronen in Molekülen bewegen sich langsamer als das Licht	21
3.3	Magnetische Kräfte sind in der Chemie schwächer als elektrische Kräfte	23
3.4	Moleküle haben eine Größe von einigen Nanometern	23
3.5	Elektronische Prozesse laufen auf der Femtosekunden-Zeitskala ab	24
3.6	Die Größe der Moleküle liegt deutlich unter der Wellenlänge von sichtbarem Licht	24
3.7	Elektronische Anregungsenergien sind viel größer als $k_B T$	24
3.8	Die elektronische Polarisierbarkeit α korreliert mit dem Molekülvolumen	25
4	Materie-Wellen, Schrödinger-Gleichung, Teilchen im Kasten	28
4.1	Vorbereitung: Komplexe Zahlen und Wellen	28
4.2	Wellenpakete und Interferenz	29
4.3	Die Unschärfe-Relation	33
4.4	Die Wellengleichung, das Superpositionsprinzip und das Randwert-Problem	34
4.5	Motivation der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung	36
4.6	Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung	37
4.7	Teilchen im Kasten	38
4.8	Die Delokalisations-Energie	44
4.9	Endlich hohe Wand, evaneszente Felder	44
4.10	Der Tunneleffekt	45
4.11	Zweidimensionaler Kasten und Symmetrie	46
4.12	Die Sonderrolle des Grundzustands	48
4.13	Gleichförmig bewegte Partikel	49
5	Zentralpotentiale und Rotation	52
5.1	Überblick	52
5.2	Reduzierte Masse	53
5.3	Drehimpuls in der klassischen Mechanik	56
5.4	Der lineare starre Rotator	57
5.5	Exkurs: Rotationsspektroskopie und die CO-Rotationstemperatur in der Astronomie	63
6	Der harmonischer Oszillator	65
6.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung	65
6.2	Zwei-atomige Moleküle	66
6.3	Die Nullpunkts-Energie	68
6.4	Drei- und mehr-atomige Moleküle	69
7	Rotations-Schwingungs-Spektren	71
8	Konsequenzen der Anharmonizität	74
9	Das Wasserstoff-Atom und das Aufbau Prinzip	78
9.1	Das Wasserstoff-Atom	78
9.2	Das Aufbau-Prinzip	80

9.3	Exkurs: Relativistische Effekte am Beispiel von Quecksilber und Gold	82
10	Zur Rolle der Termschemata	83
10.1	Die Termschemata verbinden die Quantenchemie mit der Spektroskopie	83
10.2	Die Zustandssumme und die Gleichgewichtseigenschaften der Materie	83
11	Der Messprozess und der Übergang von der QM zur klassischen Mechanik	86
11.1	Kohärente und inkohärente Detektoren	86
11.2	Der quantenmechanische Messprozess, Erwartungswerte	87
11.3	Interferenz	89
11.4	Dekohärenz und Veränderung der Phase unter kleinen Störungen	90
11.5	Verschränkungen	92
11.6	Die Besonderheit des Messprozesses liegt in dem Ignorieren von Verschränkungen	94
11.7	Der Messprozess führt eine Emergenz herbei	94
12	Der Hilbert-Raum, Ritz'sches Variationsverfahren	98
12.1	Basis-Funktionen im Hilbert-Raum	98
12.2	Mischungswinkel	99
12.3	Das Ritz'sche Variationsverfahren	99
13	Das Teilchen im Doppelmulden-Potential, die kovalente Bindung	101
13.1	Symmetrische und antisymmetrische Superpositionen	101
13.2	Oszillierende Ladungen als Konsequenz der Kopplung	107
13.3	Der Watchdog-Effekt (Quanten-Zeno-Effekt)	108
13.4	Das Tunneln im α -Zerfall führt zu einem Zeit-gerichteten Prozess	110
14	Linienstärken in der optischen Absorption	112
14.1	Übergangs-Dipolmoment und Auswahlregeln	112
14.2	Effekte des lokalen Felds, Polarisationsvolumen, dielektrische Spektroskopie	115
14.3	Zu den Linienstärken	116
15	Magnetismus und Störungsrechnung	122
15.1	Störungsrechnung	122
15.2	Magnetische Dipole und der Zeeman-Effekt	125
16	Konsequenzen des Spins	128
16.1	Der Spin	128
16.2	Spektroskopie an Spins	130
16.3	Spin-Bahn-Kopplung und Feinstruktur	132
17	Mehr-Elektronen-Systeme: Antisymmetrie unter Vertauschung	134
18	Fluoreszenz und Phosphoreszenz	137
18.1	Singulett- und Triplett-Zustand	137
18.2	Der 4-Niveau-Laser	142
19	Bemerkungen zur Computer-Chemie	143
19.1	Mean-Field-Theorien	144
19.2	Slater-Determinante, Hartree-Fock-Verfahren	145
19.3	Korrelationen	146
19.4	Dichtefunktional-Theorie	148
19.5	Molekulardynamische Rechnungen	149
20	Wahrscheinlichkeit und Entropie	150
20.1	Unberechenbarkeit von Trajektorien in der klassischen Physik	151
20.2	Die Entropie	152
20.3	Klassische Physik: Anwachsen der Entropie im Rahmen eines coarse graining Prozesses	154
20.4	Anwachsen der quantenmechanischen Entropie, wenn Verschränkungen ignoriert werden	156
20.5	Quanten-Nichtlokalität	157
20.6	Das no-cloning Theorem	162
20.7	Die Dichtematrix, reine und gemischte Zustände	163
20.8	Das Hahn'sche Echo (Spin-Echo), NMR-Relaxometrie	166

20.9	Der Anstieg der Entropie bei der partiellen Spurbildung an verschränkten Systemen	170
21	Anhänge	174
21.1	Der Erste Hauptsatz (Energie-Erhaltung)	174
21.2	Term-Schemata und Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie	174
21.3	Eine Lösung der 1D-Schrödinger-Gleichung für das Morse-Potential mit Python	181
21.4	Behandlung des Teilchens im Doppelmulden-Potential mit Python	185

1 Vorbemerkungen und Einleitung

Dies ist ein Skript, kein Lehrbuch. Weil Skripte 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.

Eine Literatur-Empfehlung: Fragen der Spektroskopie (einschließlich des quantenmechanischen Hintergrunds) werden gut aufgearbeitet in der Quelle aus Fußnote 1. Studierenden der TU Clausthal steht das Buch kostenlos als pdf-Datei zur Verfügung.

Das Skript hat vor allem Moleküle und Spektroskopie an Molekülen zum Inhalt, ab es streift bisweilen auch unser Weltverständnis, soweit dieses auf quantenmechanischen Sachverhalten beruht. Natürlich braucht man für diese Inhalte ein wenig Mathematik, aber dies ist nicht als eine Theorie-Vorlesung im engeren Sinn gemeint. Begriffe und Konzepte sind wichtiger als Rechenverfahren.²

Wer über Moleküle reden will, kommt um die Quantenmechanik (QM) nicht herum.³ 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 nötig. Die QM in ihrer ganzen Breite ist – zugegeben – nicht ganz so transparent wie die QM des Einzel-Teilchens. 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.⁴ 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. Z.B. darf man zu einem Wellenpaket Ort und Impuls nicht gleichzeitig beliebig 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 – solange man sie als Quantenobjekt auffasst – zu den sinnlosen Fragen.^{5,6}

¹ W.W. Parson, C. Burda: Modern Optical Spectroscopy; Springer 2023 (auch auf Deutsch verfügbar).

² In Bezug auf das Ausweichen vor der trockenen Theorie folgt der Kurs einem allgemeinen Trend insofern, als man heute mehr als früher auf Software vertraut. Oft kann man die Software bedienen ohne alle Rechenschritte zu kennen.

³ Die Quantenmechanik per se hat sich in den letzten Jahrzehnten nicht verändert, aber in der Lehre haben sich die Akzente verschoben. Anwendungen sind heute wichtiger als früher. Unten den Anwendungen sind die Quantenchemie, die Modellierung von Festkörpern und – neuerdings – die Quantencomputer. Die Anwendungen lassen abstrakte Formulierungen, die früher als elegant empfunden wurden, etwas in den Hintergrund rücken.

⁴ Beachten Sie aber: Die betreffende Wahrscheinlichkeitsverteilung kommt nicht etwa dadurch zustande, dass sich das Elektron schnell in der betreffenden Wolke hin und her bewegen würde. Das Elektron ist in dieser Wolke überall gleichzeitig. Dies ist wichtig für das Zustandekommen der kovalenten Bindung (Abschnitt 13).

⁵ Sinnlose Fragen kennt man auch aus dem Alltag. Die Frage ob die Stimme eines Sängers blau oder rot sei, macht keinen Sinn. Die sinnlosen Fragen sind oft Ergebnis einer unglücklich gewählten Begrifflichkeit. Sie rühren an unser Verständnis von Sprache. Nicht ganz zufällig hat sich Wittgenstein („Wovon man nicht sprechen kann, darüber muss man schweigen“) in seiner zweiten Schaffensperiode der Sprachphilosophie zugewandt.

⁶ 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 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°

Als unorthodox werden bisweilen die Konsequenzen der Ununterscheidbarkeit von Partikeln empfunden und als unorthodox werden weiterhin bisweilen die Quantenverschränkungen empfunden. Für Mehr-Teilchen-Systeme ist die Wellenfunktion eine Funktion der Koordinaten von mehreren Teilchen gleichzeitig und es sind bestimmte Fragen zum Zustand der einzelnen Teilchen verboten. Wenn man solche Fragen trotzdem mithilfe von Experimenten stellt und beantwortet, verändert man das System. Dabei findet man Korrelationen zwischen Messergebnissen an verschiedenen Stellen im Raum, denen Einstein den Namen „spukhafte Fernwirkung“ gab (Abschnitt 20.5). Diese Fernwirkung ist kein Spuk, aber sie existiert in dieser Form in der klassischen Mechanik nicht. Außerhalb der Chemie gelten die Verschränkungen als das Haupt-Charakteristikum der „quantumness“. Seit die Quantencomputer in den Bereich des Möglichen gerückt sind, haben die Verschränkungen die Insel der Philosophie verlassen. Es interessieren sich Leute für Verschränkungen, die sich selbst als Ingenieure bezeichnen.

Aus den Verschränkungen folgen die Eigentümlichkeiten des Messprozesses und der Dekohärenz (Abschnitt 11). Bisweilen werden Verschränkungen so kompliziert, dass sie – abgesehen davon, dass sie eine Quelle von scheinbarem Zufall sind – ihre praktische Bedeutung verlieren. Dann wird aus einem Quantensystem ein klassisches System. Wie genau dies geschieht, kann unübersichtlich sein. Die Messgeräte und die Umgebungen, welche eine Dekohärenz herbeiführen, sind offene Quantensysteme. Die Dekohärenz kann auf verschiedene Weise eintreten.

Es sei ein ungelöstes Problem kurz erwähnt: Bei den Versuchen, die QM und die Allgemeine Relativitätstheorie zu vereinen, sind Paradoxien aufgetreten. „Quantengravitation“ existiert nicht als eine überprüf- bare Theorie. Das ist sicherlich enttäuschend aber kein Problem für die Chemie. Die Inkonsistenzen zwi- schen der QM und der Theorie der Gravitation werden auf Längenskalen von 10^{-35} m evident. Die Chemie befasst sich nicht mit Objekten dieser Größe.⁷

Wenn man von der Gravitation absieht, erfasst und erklärt die QM mit ihren Erweiterungen⁸ einen großen Teil unserer beobachteten Wirklichkeit.⁹ Sie ist nicht ganz so kompliziert, wie manche Leute sa- gen. Manche Leute geben auf Partys den Quantenmechaniker und beeindrucken ihre Gesprächspartner mit Paradoxien,¹⁰ die angeblich aus der QM folgen sollen. Meistens werden Fragen gestellt, die nicht gestellt

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.

⁷ Weil die Konsequenzen einer Quantentheorie der Gravitation erst auf eine Skala von 10^{-35} m evident werden, 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 der beiden 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. Für dieses Partikel ist seine Ausdehnung gemäß Unschärfe-Relation kleiner als sein Schwarzschild-Ra- dius. Dies müsste ein sehr schweres Partikel mit einer entsprechend großen Impuls-Unschärfe und nachfolgend einer kleinen Ortsunschärfe (eben 10^{-35} m) sein.

⁸ Die Erweiterungen der QCM verdienen eine Aufzählung: Die „relativistische QM“ trägt der speziellen Relativitätstheorie Rech- nung. 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 Varian- ten der QM, 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 nicht-relativisti- schen QM, so wie hier gelehrt, bei (Welle-Teilchen-Dualismus, Unschärfe-Relation, ...).

⁹ Es sei auf die Seite en.wikipedia.org/wiki/List_of_unsolved_problems_in_physics hingewiesen. Die QM kann nicht schlichtweg alles erklären.

¹⁰ 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 Dis- kurs einbringen. (Das Axiom mit dem Inhalt „Dieses Axiom ist falsch“ erzeugt eine Paradoxie.) Es gab eine intensive Suche

werden dürfen, und diese dann entlang der klassischen Intuition beantwortet. Wenn man das tut, kann man ganz flott die kuriosesten Maschinen erfinden.

Die QM erklärt zunächst die chemische Bindung (insbesondere die kovalente Bindung), den Aufbau der Moleküle und den Verlauf der chemischen Reaktionen.¹¹ 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 führt¹² und als sie einen einfachen Weg aufzeigt, aus einem Term-Schema die Freie Energie zu errechnen (Abschnitt 21.2).
- Die QM beschreibt einen Zufall, den es so nur in der QM gibt.¹³ Der Zufall in der QM hat seine Wurzeln darin, dass man die Verschränkungen zwischen verschiedenen Partikeln ignoriert (Abschnitt 20.4). Der Zufall ist von übergreifender Bedeutung für die Physikalische Chemie, weil er das thermodynamische Gleichgewicht herbeiführt.

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.¹⁴ An bestimmten Orten kann gelten „Licht + Licht \Rightarrow Dunkelheit“ oder auch $\psi_A + \psi_B = 0$ mit ψ_A und ψ_B beide $\neq 0$. Warum die Interferenz bisweilen schwer zu beobachten ist, wird in Abschnitt 11.4 besprochen. Das Integral der Amplituden-Quadrate der Wellen kann aber nur diskrete Werte annehmen, denn die Wellen sind „quantisiert“. Für Elektronen (allgemeiner: für Partikel mit halbzahligen Spin) kann das Integral nur zwei Werte annehmen, nämlich 0 oder 1. 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 nur schwer messbar. Nochmals: Die Konstituenten der Materie sind Wellen – wenn auch quantisiert.

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 Teilbereiche der Mathematik lässt sich Widerspruchsfreiheit beweisen.) Man mag den Gödel'schen Satz als Teil des Wegs von der Moderne zur Postmoderne betrachten, zumindest was die Naturwissenschaften betrifft (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) in den letzten 100 Jahren keinerlei Paradoxien nach sich gezogen. Ein zentraler Stolperstein (der diese Diskussion seinerzeit ins Rollen brachte) ist, 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

¹¹ I. Fleming, *Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*. Fleming bemüht nur wenig formale Theorie.

¹² Es gilt $S = -k_B \sum (p_i \ln p_i)$. Der Index i bezeichnet die diskreten Mikrozustände, die p_i sind die zugeordneten Wahrscheinlichkeiten (Abschnitt 20.2). 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). Dass die Zustände diskret sind, ist ein Ergebnis der QM.

Ohne diskrete Zustände würde die Formel $S = -k_B \sum (p_i \ln p_i)$ nicht viel Sinn machen.

¹³ Den Zufall als solchen gibt es auch in der klassischen Mechanik, Abschnitt 20.1.

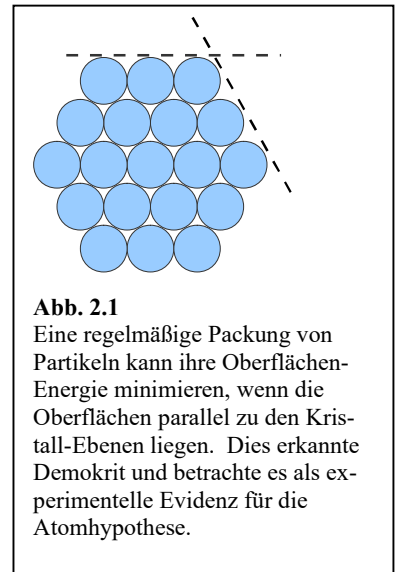
¹⁴ „Interferieren“ meint in diesem Skript stets eine Interferenz von Wellen. Es meint nicht das umgangssprachliche Interferieren im Sinne einer Einflussnahme oder einer Wechselwirkung.

2 Quantisierung

2.1 Die Atomhypothese

Wir machen einen kleinen Umweg und zitieren aus dem Vorwort der berühmten „Feynman Lectures on Physics“.¹⁵ 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 für Beiträge zur QM bekommen, aber diese lässt er hier außen vor. Wobei: Genau genommen nimmt die Atomhypothese die QM vorweg. Dieser Satz macht schon deutlich, wo Feynmans Herz schlägt.¹⁶ 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, die man erklären kann, wenn man Kristalle als eine Packung von diskreten Bausteinen betrachtet (Abb. 2.1). 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 gegenüber dem Begriff der Unendlichkeit.^{17,18} Dieses Argument präzisieren wir im Folgenden im Lichte der Thermodynamik. Wir benutzen dabei die Boltzmann-Verteilung. Man beweist in der statistischen Mechanik die Boltzmann-Verteilung mit der QM, aber man kann sie auch im Rahmen der klassischen Physik beweisen.¹⁹ Trotzdem bleibt natürlich ein Zirkelschluss, weil ja auch die klassische Physik



¹⁵ R.P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands: The Feynman Lectures on Physics, Addison-Wesley 1970, Online: www.feynmanlectures.caltech.edu.

¹⁶ Feynman fand die QM übrigens rätselhaft. 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) Heute gilt die Quantenmechanik eher nicht als rätselhaft. Auch die Nichtlokalität (Abschnitt 20.5) passt in ein nüchternes Weltverständnis problemlos hinein. Es gibt immer noch verwirrende „Interpretationen“ die aber nicht zu überprüfbareren Vorhersagen führen. Die eingängige Antwort ist „Shut up and calculate.“ (en.wikipedia.org/wiki/Interpretations_of_quantum_mechanics). Unübersichtlich sind nach wie vor die Messprozesse, bei denen sich in scheinbar zufälliger Weise bestimmte Ergebnisse einstellen. Die Einzelheiten dieser „Dekohärenz“ kennt man oft nicht. Die Messprozesse und die Dekohärenz sind aber keine Phänomene, die auf fundamentaler Ebene unverständlich wären.

¹⁷ Wenn in einer Rechnung eine Unendlichkeit auftritt, ist eine Paradoxie meist nicht weit. Es gibt hier einen Zusammenhang mit der Division durch Null ($1/0 = \infty$, $2/0 = \infty$, $\infty = \infty \Rightarrow 1 = 2$).

Die Null (erfunden etwa im Jahr 600 nach unserer Zeitrechnung in Indien) ist ein schönes Beispiel dafür, wie nah „simple“ und „too simple“ beieinander liegen können. Null mal Null bleibt Null, kein Zweifel. Bei Null durch Null bricht die Hölle los.

¹⁸ Auch „unendliche Folgen“ sind nicht unendlich lang. Sie sind so lang, dass niemand wissen will, was hinter dem letzten Element, für das man sich gerade eben noch interessiert, passiert.

¹⁹ P.W. Atkins, J. de Paula: *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH 2006, Zusatzinformation 16.1.

ganz weitgehend auf der Atomhypothese ruht, welche wir gleich ihrerseits mit der klassischen Physik plausibel machen. Wir stellen das Argument trotzdem dar.

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 $\rho(v)$ ist gegeben durch die Maxwell-Verteilung (Abb. 2.2):

Glg. 2.1

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

Der Faktor Z im Nenner (die „Normierungskonstante“) bewirkt, dass das Integral von $\rho(v)$ über alle Geschwindigkeiten (Integration von 0 bis ∞) den Wert 1 ergibt.²⁰ 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 $4\pi v^2$ rührt 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.

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 $k_B T$, egal wie klein die Partikel auch seien. Die Partikel-Bruchstücke würden immer schneller, in dem Maße, indem wir sie weiter zerteilen.^{21,22} 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 ∞ , aus dem man die Normierungskonstante errechnet, wird dann unendlich.

Das darf aber nicht sein. Das Integral einer Wahrscheinlichkeitsverteilung muss immer den Wert 1 ergeben. Wenn das Integral einer Wahrscheinlichkeitsverteilung endlich ist, sorgt die Normierungskonstante Z im Nenner dafür, dass das Integral den Wert 1 hat. Wenn jedoch das Integral von 0 bis ∞ 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 ∞ ist unendlich. Diese Paradoxie kann nur umgangen werden, wenn der Prozess der Zerteilung irgendwann (nämlich

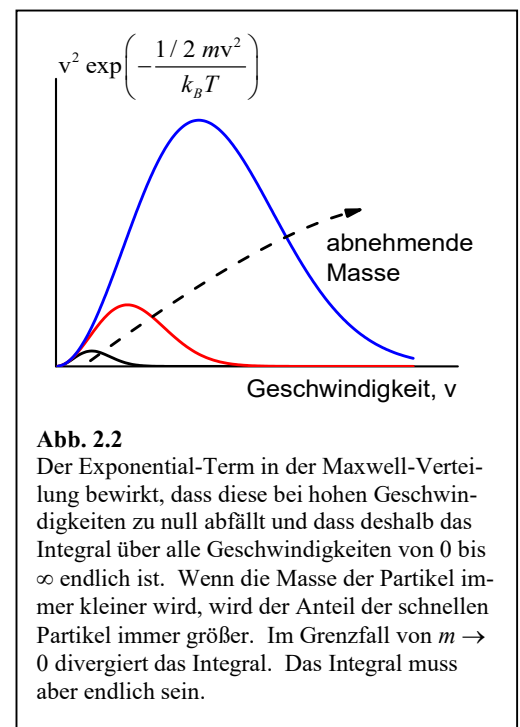


Abb. 2.2
Der Exponential-Term in der Maxwell-Verteilung bewirkt, dass diese bei hohen Geschwindigkeiten zu null abfällt und dass deshalb das Integral über alle Geschwindigkeiten von 0 bis ∞ endlich ist. Wenn die Masse der Partikel immer kleiner wird, wird der Anteil der schnellen Partikel immer größer. Im Grenzfall von $m \rightarrow 0$ divergiert das Integral. Das Integral muss aber endlich sein.

²⁰ Der Wert von Z ist $(2\pi k_B T/m)^{3/2}$.

²¹ Aus heutiger Sicht könnte man einwenden, dass die Teilchen nicht schneller fliegen können als das Licht. Wir lassen das Argument trotzdem stehen.

²² 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.

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. Nachdem die Maxwell-Verteilung auf der Atomhypothese ruht, stützte diese Herleitung die Atomhypothese zu einem Zeitpunkt, als sie noch nicht allgemein akzeptiert war.

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.

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. 2.3). 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 von der Form $\cos(\omega t + \varphi)$ ist.²³ ω 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 λ 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

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

Glg. 2.2

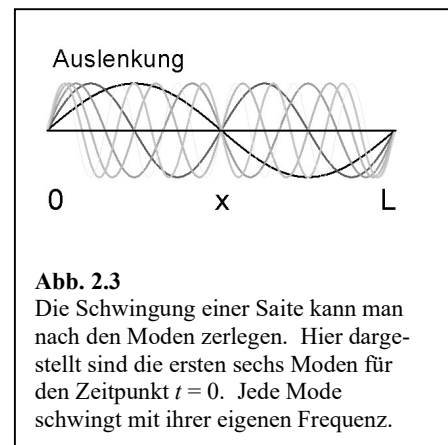


Abb. 2.3
Die Schwingung einer Saite kann man nach den Moden zerlegen. Hier dargestellt sind die ersten sechs Moden für den Zeitpunkt $t = 0$. Jede Mode schwingt mit ihrer eigenen Frequenz.

m ist hier der Modenindex. $m - 1$ ist die Anzahl der Knoten der stehenden Welle. u_0 ist die Amplitude der Welle. φ ist eine Phase. Aufgrund der Randbedingungen bei $u(x) = 0$ bei $x = 0$ und $x = L$ können k_m und ω_m nur bestimmte Werte annehmen. k_m ist das m -fache von π/L . Mit der Schallgeschwindigkeit c ergibt sich die Frequenz der Mode m als^{24,25}

²³ 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.

²⁴ Der erste Teil von Glg. 2.3 ($\omega = ck$) ist eine „Dispersionsrelation“, also eine Beziehung zwischen ω und k . Dieselbe Dispersionsrelation gilt auch für Licht im Vakuum. In einem Prisma gilt $\omega = ck/n$ mit n dem Brechungsindex. Weil im Prisma der Brechungsindex von der Frequenz abhängt, „dispergiert“ das Prisma das Licht. So erklärt sich der Name „Dispersionsrelation“.

²⁵ Man sagt, den Zusammenhang zwischen der Länge einer Saite und der Tonhöhe habe zuerst Pythagoras erkannt. Wenn man die Länge einer Saite halbiert, entsteht die Oktave. Wenn man so will, war dies die erste von vielen Vereinheitlichungen in der Wissenschaftsgeschichte. Hier wurde ein Zusammenhang hergestellt zwischen der Geometrie und der Musik.

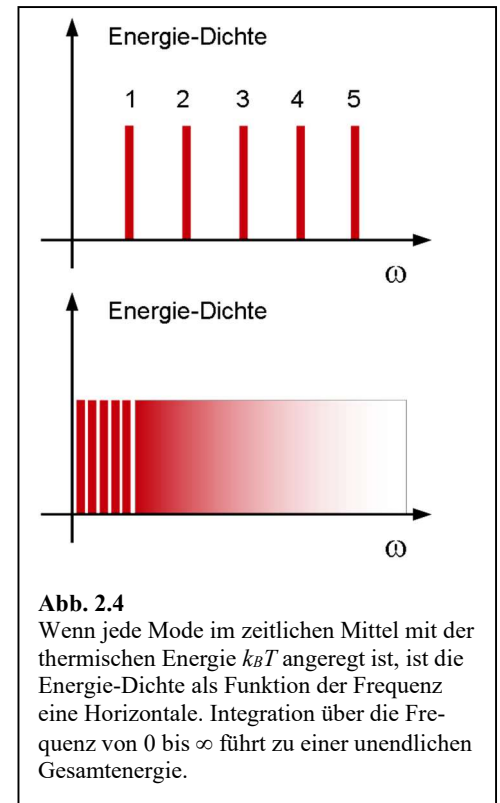
$$\omega_m = ck_m = m \frac{c\pi}{L}$$

An dieser Stelle kommt erneut die Thermodynamik und insbesondere der Gleichverteilungssatz (englisch: „equipartition theorem“) ins Spiel. *Gemäß des Gleichverteilungssatzes ist jede Mode im zeitlichen Mittel mit der Energie $k_B T$ angeregt.* (Achtung: Wir folgen hier der klassischen Argumentation. In der QM ist das nicht immer der Fall.) Wenn der Gleichverteilungssatz gilt und wenn weiterhin die Anzahl der Moden unendlich ist, dann ist auch die thermische Energie der Saite unendlich. In Abb. 2.4 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 ω ist konstant. Wenn man versucht, diese Dichte über ω von 0 bis ∞ zu integrieren, erhält man ein divergierendes Integral. Der Gleichverteilungssatz sagt dann vorher, dass die thermische Energie der Saite unendlich sei. Das darf nicht sein.

Es wird sich später herausstellen, dass man den Gleichverteilungssatz auf die Moden mit hohem Index nicht anwenden 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. 2.5 illustriert. Die rot gestrichelte Linie ist äquivalent zu der durchgezogenen schwarzen Linie, denn sie führt zu derselben Bewegung der Atome. Damit gibt es diesen Mode nicht²⁶ und die unendliche thermische Energie ist abgewendet.

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 4.13). Diese Pulse sind keine Moden im Sinne von Glg. 2.2; es sind propagierende Wellen (zu unterscheiden von stehenden Wellen). Es könnte



²⁶ Man kennt einen ähnlichen Sachverhalt vom Dulong-Petit-Gesetz. Die Anzahl der Schwingungsmoden eines Festkörpers 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 resultiert daher, dass eine Schwingung sowohl potentielle als auch kinetische Energie enthält. Der Faktor 2 im Nenner resultiert aus dem Gleichverteilungssatz ($\langle \epsilon \rangle_{th} = 1/2 k_B T f$ mit f der Anzahl der Freiheitsgrade).

weiterhin sein, dass in der Kavität eine einzige Mode (eine stehende Welle) schwingt. Das ist der single-mode Laser. Um zu garantieren, dass nur eine einzige Mode schwingt (mit z.B. genau 2 000 000 Knoten und nicht etwa 2 000 001 Knoten), 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.

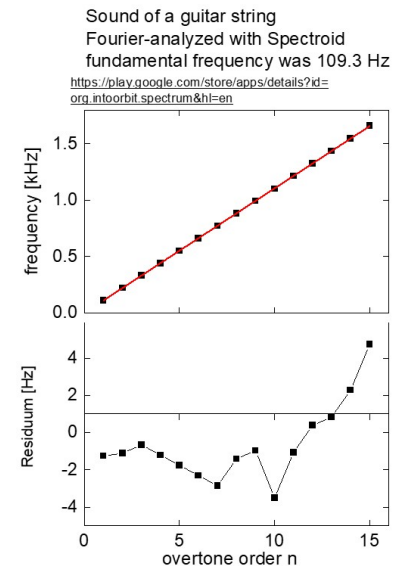
Kasten 2.1 Spektralanalyse der Schwingung einer Gitarren-Saite

Das Experiment braucht eine Gitarre und die App „Spectroid“ auf einem Smartphone. Spectroid erzeugt die spektrale Rauschleistungsdichte als Funktion der Frequenz. Man sieht den Lattenzaun, der sich aus allen Obertönen ergibt. Man trägt die Frequenzen dieser Peaks gegen die Oberton-Ordnung (ermittelt durch Abzählen) auf und fittet eine Ursprungs-Gerade an. Der Fit ist gut – aber nicht perfekt. Die Residuen zeigen eine systematische Abweichung. Die hohen Obertöne liegen oberhalb der Geraden. Die tiefen liegen darunter. Der statistische Fehler (das Rauschen) liegt bei 1 Hz.

Die Abweichung ist darin begründet, dass die Saite ein 3D-Körper ist (so wie Pentacen, Abb. 4.8). Der Effekt als solcher ist gut bekannt. Weil er auch bei Klaviersaiten auftritt, werden Klaviere gespreizt gestimmt. Dann liegen die Obertöne der tiefen Seiten in Resonanz mit den Grundtönen der hohen Seiten.

Man kann sich Verschiedenes merken:

- Spektralanalyse ist einfach.
- Frequenzen genau zu messen, ist einfach.
- Glg. 2.3 reproduziert das Experiment nahezu perfekt (nahezu).
- Wenn man eine Gitarrenseite anzupft, erhält man mitnichten einen Ton mit einer einzigen Frequenz. Auch Elektronen sind nicht immer in einem einzigen Orbital. Achtung: Bei Elektronen können zwei verschiedene Dinge passieren. Es kann ein einziges Elektron in mehreren Orbitalen gleichzeitig sein. Dies ist die "kohärente Superposition". Es können sich aber auch die vielen Elektronen in einer Probe auf verschiedene Orbitale der zugehörigen Moleküle verteilt sein. Bei der Gitarre liegt der zweite Fall vor. Die vielen Phononen verteilen sich auf die verschiedenen Obertöne.



Nachdem die Spiegel ständig Strahlung absorbieren und emittieren, steht das Strahlungsfeld in einem thermischen Gleichgewicht mit den Spiegeln, *und deshalb sollte der Gleichverteilungssatz 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,

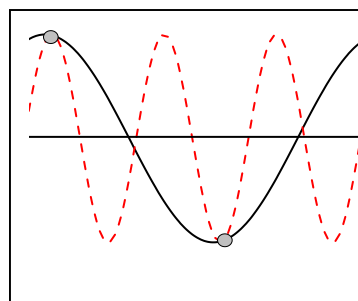


Abb. 2.5

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 denselben Bewegungen der Atome führt, wie das hypothetische Verzerrungsfeld mit kürzerer Wellenlänge (rot gestrichelt).

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 eine minimale Wellenlänge geben) oder es darf der Gleichverteilungssatz nicht auf dieses Problem anwendbar sein. Gemäß Gleichverteilungssatz 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 Gleichverteilungssatz 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 Gleichverteilungssatzes und der experimentell beobachteten Schwarzkörper-Strahlung offenbar werden.²⁷ 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 also Temperatur-abhängig postulieren.

Im Lichte der Schwierigkeiten bei der Anwendung der Thermodynamik auf die Schwarzkörper-Strahlung könnte man sagen: „Dieser Weg ist nicht aussichtsreich. Man sollte 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 Schwarzkörper-Strahlung 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. 2.6 zeigt das Spektrum der Schwarzkörper-Strahlung gemäß der Planck'schen Strahlungsformel²⁸ 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 ν^2 skaliert, hat eine ähnliche Ursache wie der Faktor ν^2 in der Maxwell-Verteilung.²⁹ 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

²⁷ Eine granulare Struktur des Raums auf einer Skala von etwa 10^{-35} m wird im Rahmen Quantengravitation postuliert (siehe auch Fußnote 7). Eine solche granulare Struktur könnte grundsätzlich die unendliche Energie eines thermischen Strahlungsfeldes abwenden, aber sie kann das experimentell beobachtete Spektrum der Schwarzkörper-Strahlung nicht erklären.

²⁸ de.wikipedia.org/wiki/Plancksches_Strahlungsgesetz

²⁹ Wir schreiben das ν (vau) für die Geschwindigkeit nicht kursiv, um eine Verwechslung mit dem griechischen ν (nu) für die Frequenz zu vermeiden.

einer Kugel „im k-Raum“. $|k|$ ist proportional zu v und die spektrale Leistungsdichte skaliert deshalb wie v^2 .³⁰

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“.³¹

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 oder um stehende Wellen mit einer endlichen räumlichen Ausdehnung. Gemäß Planck ist die Energie, die in solchen Wellen enthalten ist, ein Vielfaches von $h\nu$:

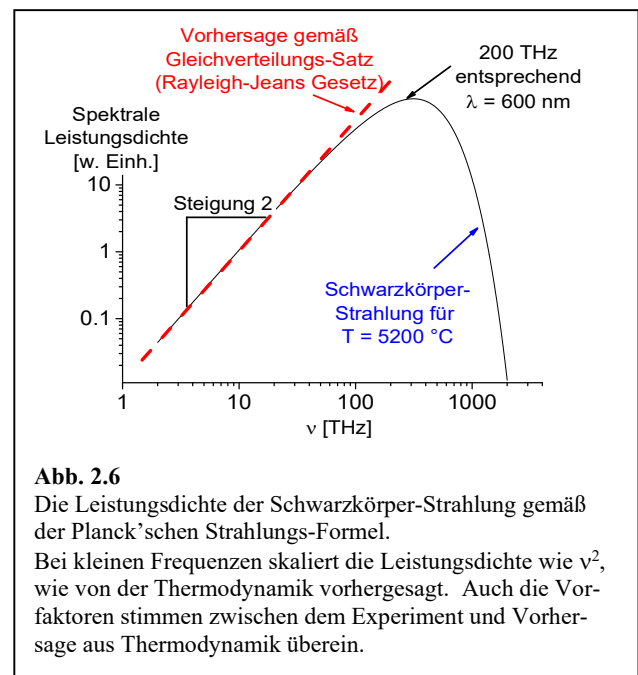
$$E = nh\nu$$

Glg. 2.4

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

Eine Randbemerkung: Man sagt oft etwas unscharf, die Energie sei quantisiert. Quantisiert ist das Produkt aus Energie und inverser Frequenz. Das Produkt hat die Einheit Js. Diese selbe Dimension hat auch das Produkt von Ort und Impuls (Abschnitt 4.3).³² Beide Produkte haben die Bezeichnung „Wirkung“ (englisch: „action“). Daher der Name „Wirkungsquantum“.

Die Quantisierung der Strahlung zwingt die spektrale Leistungsdichte bei hohen v gegen null in ganz ähnlicher Weise, wie die endliche Molekülmasse die Maxwell-Verteilung bei hohen Geschwindigkeiten gegen null gehen lässt. Der Gleichverteilungssatz gilt nur,



³⁰ Die spektrale Leistungsdichte wird oft gegen die Wellenlänge λ aufgetragen statt gegen die Frequenz wie in Abb. 2.6. Dann skaliert die Leistungsdichte im langwelligen Bereich (dem „Rayleigh-Jeans-Bereich“) mit λ^{-4} und nicht mit λ^{-2} , wie man vielleicht meinen könnte. Das liegt daran, dass die Leistung in einem gegebenen Intervall (dv oder $d\lambda$) gleich bleiben muss, wenn man von v auf λ umrechnet. Sei die spektrale Leistungsdichte als Funktion von λ mit $\tilde{\rho}(\lambda)$ bezeichnet. Dann gilt $\rho(v)dv = \tilde{\rho}(\lambda)d\lambda = \tilde{\rho}(\lambda) d\lambda/dv dv$. Im letzten Schritt wurde die Kettenregel angewandt. Weiterhin ist $d\lambda/dv = d/dv (c/v) = -c/v^2 = -\lambda^2/c$. Aus der Relation $\rho(v)dv = \tilde{\rho}(\lambda)d\lambda$ folgt $\tilde{\rho}(\lambda) = \rho(v)c/\lambda^2$. Das Vorzeichen dreht sich ein zweites Mal, wenn die Integralgrenzen getauscht werden.

³¹ 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 eine solche Berühmtheit niemals erreicht.

³² Diese Dimension hat auch der Drehimpuls und der Drehimpuls ist in der Tat quantisiert in Einheiten von $\hbar = h/(2\pi)$ (siehe Glg. 3.1). Der Drehimpuls hat zwar die Dimension einer Wirkung aber er ist keine Wirkung im engeren Sinn.

solange $k_B T$ groß gegen alle Energie-Differenzen ist. Die relevante Energie-Differenz ist im Falle von Photonen $h\nu$. Solange $h\nu \ll k_B T$, sind alle optischen Moden mit vielen Photonen besetzt und die Thermodynamik kann angewandt werden. Sie führt zum Rayleigh-Jeans-Gesetz und erzeugt eine beeindruckende Übereinstimmung mit dem Experiment. Wenn aber $h\nu$ groß gegen $k_B T$ wird, sind die betreffenden Moden nur mit geringer Wahrscheinlichkeit besetzt. Der Gleichverteilungssatz gilt dann nicht mehr. Im Grenzfalle von unendlicher Frequenz fällt die Besetzungswahrscheinlichkeit exponentiell gegen null und die zeitgemittelte 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. 2.6) hat nicht die exakt gleiche Form wie die Maxwell-Verteilung. Bei hohen Frequenzen kommt nicht ein Boltzmann-Faktor der Form $\exp(-h\nu/k_B T)$ zur Anwendung; der betreffende Term lautet stattdessen $1/(\exp(h\nu/k_B T) - 1)$. Licht unterliegt nicht der Maxwell-Verteilung sondern der sogenannten Bose-Einstein-Verteilung. Die Begründung für den Term $1/(\exp(h\nu/k_B T) - 1)$ aus der Original-Publikation von Planck aus dem Jahr 1900 gilt heute als inkorrekt. Die korrekte Begründung lieferte Einstein im Jahr 1916 mit seiner Behandlung der stimulierten Emission.
- 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 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.³³

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 – unendlich viele Teilchen. Erst im Jahre 1971 wurde dieses Problem von K. Wilson (Nobelpreis 1982) im Rahmen der sogenannten „Renormierungsgruppen-Theorie“

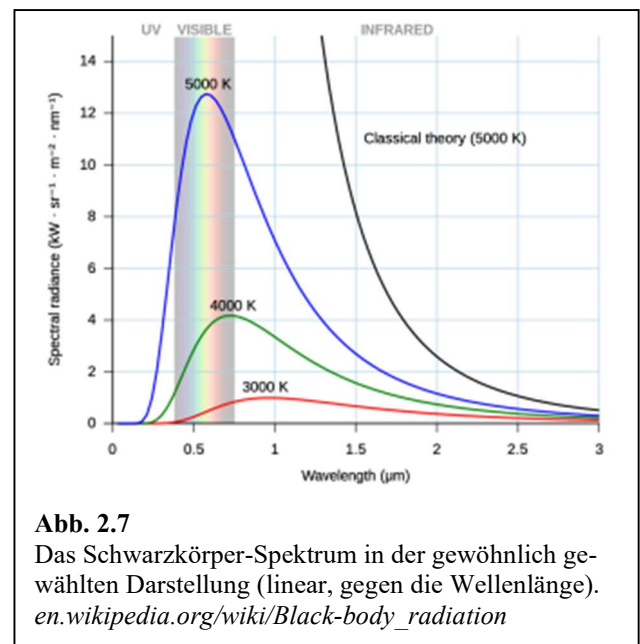


Abb. 2.7 Das Schwarzkörper-Spektrum in der gewöhnlich gewählten Darstellung (linear, gegen die Wellenlänge). en.wikipedia.org/wiki/Black-body_radiation

³³ de.wikipedia.org/wiki/Dulong-Petit-Gesetz

abschließend gelöst. Dies war der Schlussstein auf dem Gebäude der QM. Die Vereinigung von Quantentheorie und Gravitation ist bisher nicht gelungen, weil die Renormierung für die „Gravitonen“ scheitert.

Zwei abschließende Bemerkungen:

- Es war bisher noch nicht von Interferenz die Rede. Wenn dem Licht in Glg. 2.4 „Teilchen-Eigenschaften“ zugeschrieben wurden, 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.

Merke

- Linienstrahlung alleine ist nicht unbedingt eine Konsequenz der Quantisierung. Diskrete Frequenzen gibt es in der Akustik auch.
- Am Anfang der QM stand ein Argument aus der Thermodynamik. Das Spektrum des thermischen Strahlers ist universell. Es hängt nur von der Temperatur ab. Die Thermodynamik ist auf elektromagnetische Wellen anwendbar.
- Im langwelligen Teil der thermischen Strahlung gilt der Gleichverteilungssatz (ausgedrückt durch das Rayleigh-Jeans-Gesetz).
- Klassische Wellenfelder haben unendliche thermische Energie, falls der Gleichverteilungssatz auf jede Mode angewandt wird und falls die Anzahl der Moden unendlich ist.
- Das Problem der unendlichen thermischen Energie wird durch die Quantisierung abgewendet. Für Photonen und Phononen gilt die Relation $E = nhv$.

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. Für die kinetische Energie der ausgetretenen Elektronen findet man experimentell die Beziehung (Abb. 2.8)³⁴

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

Glg. 2.5

$h\nu$ 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 (dem Vakuum-Niveau). 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 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. Weitere Experimente zur Quantennatur des Lichts werden in Kapitel 3.5 der Quelle aus Fußnote 1 berichtet.

2.4 Exkurs: Photoelektronen-Spektroskopie

Die klassische Röntgen-Absorptions-Spektroskopie ist nicht weit verbreitet, weil man dafür eine durchstimmbare Röntgenquelle benötigt. Das letztere ist grundsätzlich das Synchrotron.³⁵ Man durchstrahlt würde die Probe misst die Transmission. Das kann man tun, aber es gibt mit der Photoelektronen-Spektroskopie (PES) einen billigeren Zugang zu den Energie-Spektren von Elektronen in Festkörpern (der allerdings im Gegensatz Transmissions-Messungen mit Röntgenstrahlung ein Vakuum erfordert). Die Photoelektronen-Spektroskopie beruht auf dem Photo-Effekt. Wenn die Energie des Photons hoch genug ist, treten nicht nur die Elektronen aus dem Energie-Niveau aus, das der Austrittsarbeit entspricht, sondern auch Elektronen aus tieferliegenden Niveaus (Abb. 2.10). Die Differenz zwischen der kinetischen Energie des Elektrons und der Energie des eingestrahlt Photons ist die Bindungsenergie des betreffenden Elektrons. Die kinetische Energie der Elektronen bildet ein Spektrum, aus welchem man auf die chemische Natur der Probe schließen kann. Man unterscheidet zwischen UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) und XPS (x-ray photoelectron spectroscopy). Die UPS spektroskopiert die Valenz-Elektronen. Weil diese Bänder bilden (siehe das Ende von Abschnitt 13.1) ist die Analyse nicht trivial. Die XPS spektroskopiert die Rumpf-Elektronen. Diese sind lokalisiert und bilden im Spektrum scharfe Linien. Die XPS ist etwas populärer als die UPS, weil die Interpretation der Spektren einfacher ist.

Abb. 2.11 zeigt ein typisches XPS-Spektrum. Man sieht 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 Nanometer. Daraus resul-

³⁴ Das „=“ in Glg. 2.5 könnte auch ein „≤“ sein, siehe Abschnitt 2.4.

³⁵ Man kann auch die Röntgen-Bremsstrahlung verwenden.

tiert eine *Oberflächenspezifität* (die aber für die Anwendung oft gar nicht wichtig ist). Weil die Austrittswahrscheinlichkeit verschiedenen Einflüssen unterliegt, gibt es in der XPS ein gewisses Problem bei der Umrechnung von Peak-Intensitäten auf die relative Häufigkeit der Elemente.

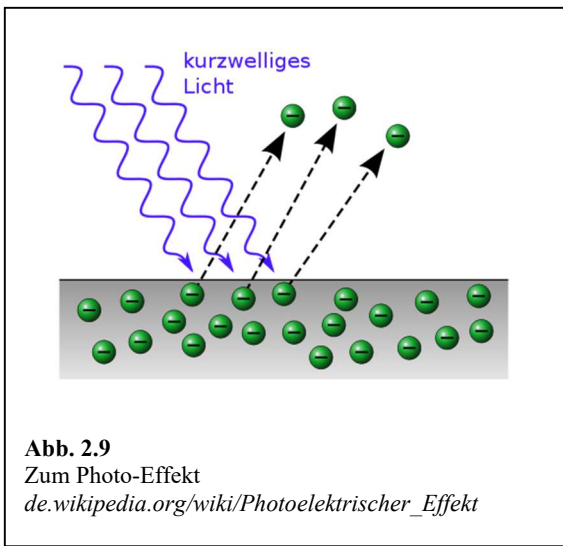


Abb. 2.9
Zum Photo-Effekt
de.wikipedia.org/wiki/Photoelektrischer_Effekt

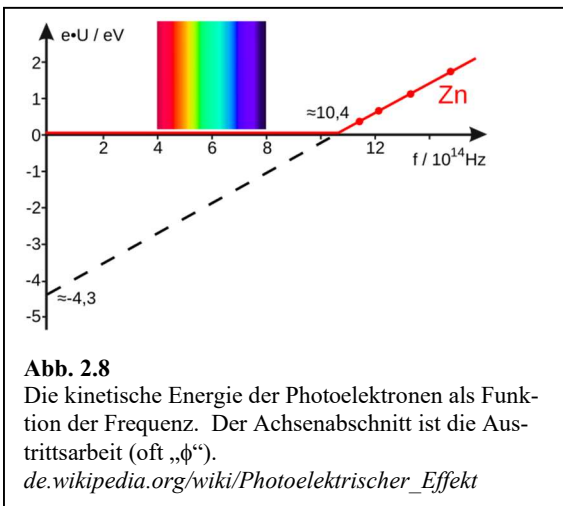


Abb. 2.8
Die kinetische Energie der Photoelektronen als Funktion der Frequenz. Der Achsenabschnitt ist die Austrittsarbeit (oft „ ϕ “).
de.wikipedia.org/wiki/Photoelektrischer_Effekt

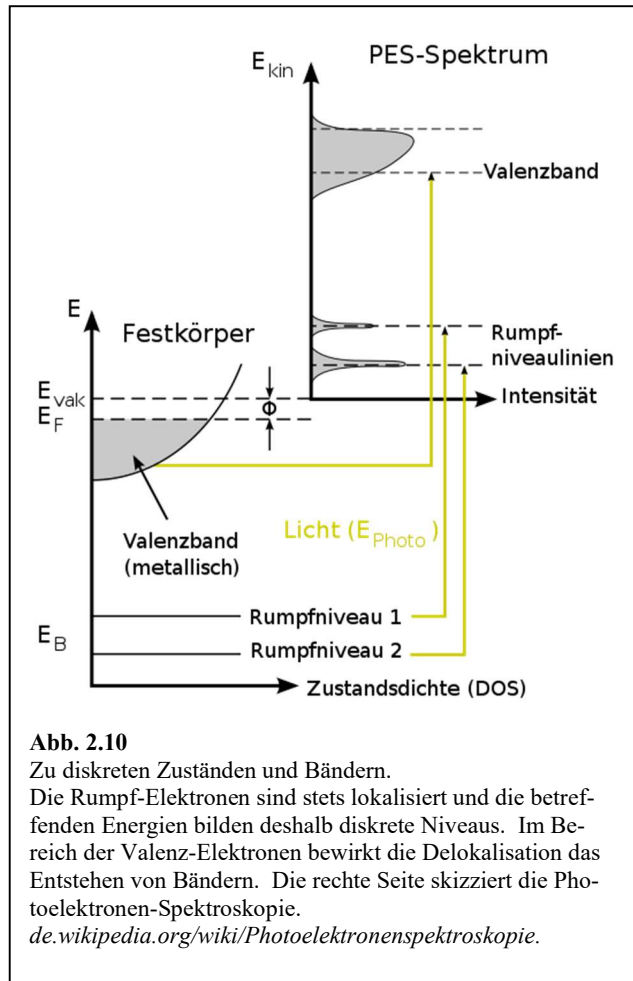


Abb. 2.10
Zu diskreten Zuständen und Bändern. Die Rumpf-Elektronen sind stets lokalisiert und die betreffenden Energien bilden deshalb diskrete Niveaus. Im Bereich der Valenz-Elektronen bewirkt die Delokalisation das Entstehen von Bändern. Die rechte Seite skizziert die Photoelektronen-Spektroskopie.
de.wikipedia.org/wiki/Photoelektronenspektroskopie.

Über die Anwesenheit eines Elements hinaus kann man bisweilen Aussagen über dessen Oxidationszustand treffen (Abb. 2.13). 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. 2.14). Dabei ist die Abschirmung vor allem von innen nach außen aktiv (Abschnitt 9.2). 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

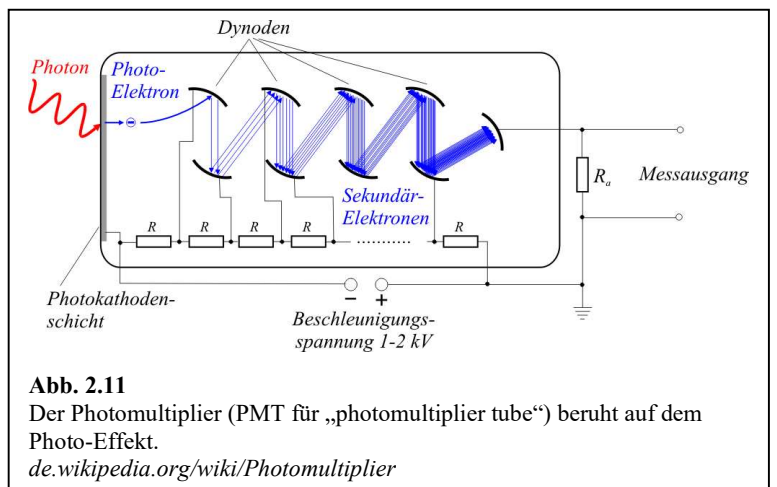


Abb. 2.11
Der Photomultiplier (PMT für „photomultiplier tube“) beruht auf dem Photo-Effekt.
de.wikipedia.org/wiki/Photomultiplier

Wahrscheinlichkeitsdichte 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 Bindungsenergie der C1s-Elektronen.

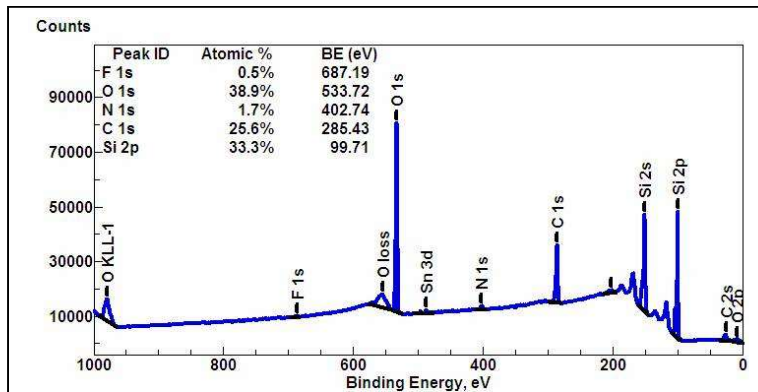


Abb. 2.12
Ein typisches XPS-Spektrum
Höhere Austrittsarbeit wird nach rechts aufgetragen, weil die primäre Messgröße die kinetische Energie der Elektronen (gegeben als $h\nu - \square$) ist.
en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy

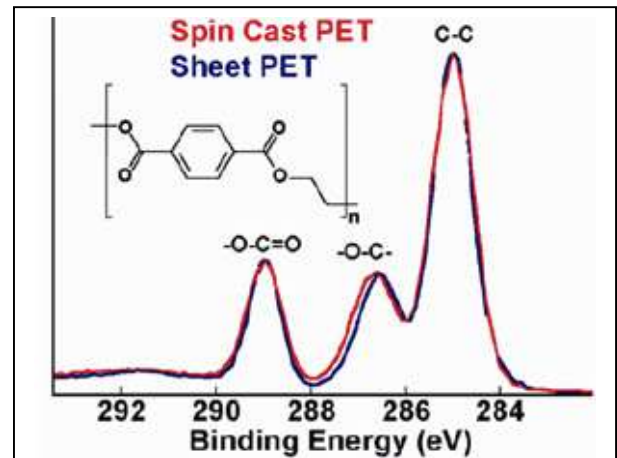


Abb. 2.13
Beim Kohlenstoff kann man aus der Position des XPS-Peaks auf den Oxidationszustand schließen.
xpssimplified.com/elements/carbon.php

Eine Warnung: Die Bindungsenergie ist immer nicht strikt identisch mit der Differenz zwischen der kinetischen Energie des Elektrons und $h\nu$. Das Elektron kann während des Austrittsvorgangs Energie an andere Elektronen abgeben. Diese Energie senkt dann erscheint dann die kinetische Energie des Elektrons. Es gibt hier *keine* Analogie zum Franck-Condon-Prinzip (Abschnitt 18.1). 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. 2.13 links als flaches Maximum. Solche Linien heißen bisweilen „shake-up peaks“.

Es seien zwei weitere Kombinationen von Röntgenstrahlen mit Elektronenstrahlen genannt:

- Mit dem Photoelektronen Emissions-Mikroskop (PEEM) erzeugt man mittels des Photo-Effekts freie Elektronen und bildet diese mit einer Elektronenoptik ab.³⁶ Man erhält so ein Bild der Oberfläche mit einer Auflösung im Bereich von einigen 10 nm.
- Es wird mit einem Elektronenstrahl angeregt und aus der Röntgenfluoreszenz chemische Information extrahiert. Diese Technik wird mit EDX abgekürzt. Der Elektronenstrahl könnte Teil eines Rasterelektronen-Mikroskops sein.

Abschließend sie kurz die Röntgenfluoreszenz (XRF) erwähnt. Der Photoeffekt spielt hier keine Rolle. Es wird mit Röntgenlicht angeregt und es wird Röntgenlicht detektiert. Der zentrale Vorteil: Man benötigt kein Vakuum.

Merke

- Mit Röntgen-Photonen (also mit der XPS) hebt man Rumpf-Elektronen ins Vakuum. Das Energiespektrum der Elektronen entspricht dem Spektrum der Bindungsenergien.

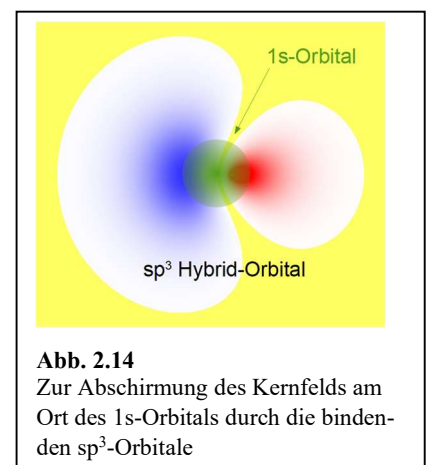


Abb. 2.14
Zur Abschirmung des Kernfelds am Ort des 1s-Orbitals durch die bindenden sp^3 -Orbitale

³⁶ Eine „Elektronen-Optik“ ist ein Verteilung von elektrischen Feldern, die auf die Bahnen der Elektronen wie Linsen wirken. Diese Felder fokussieren alle Elektronen mit gleichem Ursprung auf einen Punkt in der Bild-Ebene.

- Die XPS detektiert vor allem das Vorhandensein bestimmter Elemente.
- Bisweilen kann man auf den Oxidations-Zustand schließen.
- Die XPS ist oberflächenspezifisch. Die Ausdringtiefe der Elektronen ist einige Nanometer.

3 Das Bohr'sche Atom-Modell

Im letzten Abschnitt wurde die Quantisierung von Wellenfeldern eingeführt. Man könnte voranschreiten und den anderen Teil des Welle-Teilchen-Dualismus aufarbeiten, nämlich die Wellennatur des Elektrons. Wir halten einen Moment inne und schieben eine Besprechung des Bohr-Modells ein. Im Rahmen des Bohr-Modells ist das Elektron (fälschlicherweise) ein Punktteilchen. Es wird eine spezielle Quantisierungsbedingung für die Bahn postuliert, die ganz enorm erfolgreich ist, obwohl das Bohr-Modell veraltet ist. Das Bohr-Modell kann insbesondere 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.

3.1 Die beiden Grundgleichungen

In 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 bestimmte Radien erlaubt sein. Wir weichen ein wenig von der ursprünglichen Bohr'schen Formulierung ab³⁷ und benutzen als die Ausgangshypothese, dass der Drehimpuls quantisiert ist mit dem reduzierten Wirkungsquantum $\hbar = h/(2\pi)$:

$$|\vec{L}| = mvr = n\hbar$$

Glg. 3.1

m ist die Masse des Elektrons (also nicht etwa ein Modenindex). Genau genommen müsste man statt der Masse des Elektrons die reduzierte Masse des Proton-Elektron-Paars verwenden (Abschnitt 5.2), aber die reduzierte Masse liegt nahe bei der Masse des Elektrons. n in Glg. 3.1 ist eine Quantenzahl. Verwechseln Sie nicht das n aus Glg. 3.1 mit dem n aus Glg. 2.4. n ist auch nicht die „Drehimpuls-Quantenzahl“, von der später die Rede sein wird. n wird später der Schalenindex sein (auch: die „Hauptquantenzahl“). Mit ganzzahligem n gibt es nur bestimmte Radien und deshalb auch nur bestimmte, diskrete Energien E_n . Die Differenzen zwischen diesen Energien entsprechen den Frequenzen, die man in den Linienspektren beobachtet ($h\nu = E_n - E_{n'}$). Das Bohr-Modell erklärt zunächst, dass es Linien-Spektren gibt. Es sagt weiterhin für das Wasserstoff-Atom die Wellenlängen der Linien korrekt vorher.

Linien-Spektren wurden schon im 19. Jahrhundert vielfach beobachtet. Balmer (1885) und Ritz (1908) entdeckten eine gewisse Systematik. Das „Ritz'sche Kombinations-Prinzip“ besagt, dass man die Frequenzen der Emissionslinien des Wasserstoffs schreiben kann als

$$\nu_{m'} = \frac{1}{h}(E_n - E_{n'}) = cR_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

Glg. 3.2

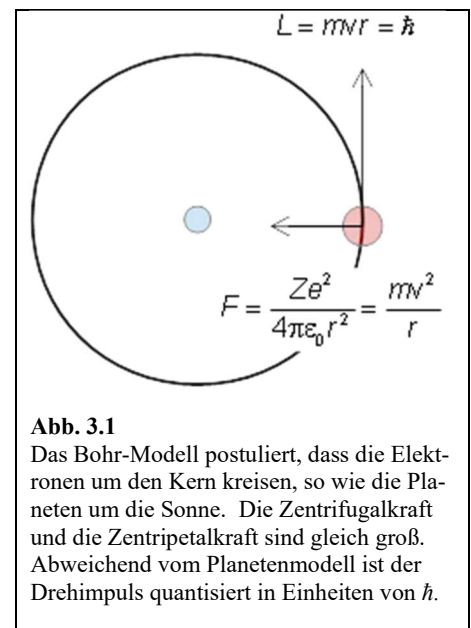


Abb. 3.1

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 .

³⁷ Bohr postulierte, dass der Impuls \times der Kreisumfang ein Vielfaches von h sein sollte ($mv2\pi r = nh$). Dieses Produkt ist eine „Wirkung“. Die Wirkung hat dieselbe Dimension wie der Drehimpuls, ist aber nicht das Gleiche.

R_H ist die „Rydberg-Konstante“ (Abschnitt 9.1). n und n' sind ganze Zahlen. Bohr konnte zwar mit seinem Modell (aus dem Jahr 1913) das Ritz'sche Kombinations-Prinzip reproduzieren, aber der Hintergrund dieses Modells blieb unklar. Warum sollten nur bestimmte Bahnen erlaubt sein? Die Antwort auf diese Frage wird von der Wellenmechanik gegeben, 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 aus der Akustik gut bekannt.

Aus Glg. 3.1 folgt

Glg. 3.3

$$v = \frac{n\hbar}{mr}$$

Wir bringen nun das zweite Newton'sche Axiom (Kraft = Masse \times Beschleunigung) zur Anwendung. Für die Kreisbewegung ist die Zentrifugalkraft gegeben als

Glg. 3.4

$$F_{\text{zentrifugal}} = m v \omega = \frac{m v^2}{r}$$

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

Glg. 3.5

$$\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m v^2}{r}$$

Z ist die Ladung des Kerns, e ist die Elementarladung und ϵ_0 ist die dielektrische Permittivität des Vakuums. Alle Größen, die wir unten ableiten, folgen aus Glg. 3.1 und Glg. 3.5. Wenn wir Werte einsetzen, betrachten wir oft den Grundzustand des Wasserstoff-Atoms ($n = 1, Z = 1$). Dieser Zustand führt auch den Namen „H1s-Zustand“.

3.2 Die Elektronen in Molekülen bewegen sich langsamer als das Licht

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

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m v^2}{r} = \frac{m}{r} v \frac{\hbar}{m r}$$

Wir erhalten

Glg. 3.7

$$v = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar}$$

Wir teilen durch die Lichtgeschwindigkeit und finden

Glg. 3.8

$$\frac{v}{c} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$$

Die rechte Seite in Glg. 3.8 ist die *Feinstrukturkonstante* α :

Glg. 3.9

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$$

Ausgehend von ihrem Namen möchte man die Feinstrukturkonstante für einen Randaspekt der Spektroskopie (eben der Feinstruktur) halten. Die Feinstrukturkonstante ist aber eine der wichtigsten Naturkonstanten überhaupt. α findet sich in Größenabschätzungen aller Art. Der Zahlenwert ist $\alpha = 7.297352566 \times 10^{-3}$. Vielfach angegeben ist auch der approximative Wert $\alpha^{-1} \approx 1/137$.³⁸ α ist eine echte Naturkonstante in dem Sinne, dass sie nicht von der Wahl des Einheiten-Systems abhängt. \hbar , c und $4\pi\epsilon_0$ sind keine solchen echten Naturkonstanten. Sie können zu Eins gemacht werden, indem man das Kilogramm, das Meter, und das Coulomb durch geeignet gewählte, andere Einheiten ersetzt. In den sogenannten „natürlichen Einheiten“ gilt $\hbar = c = 4\pi\epsilon_0 = 1$. 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 $v \ll c$ erfüllt ist, kann man Moleküle mit der *nicht-relativistischen QM* beschreiben.

Die Frage „relativistisch oder nicht-relativistisch“ berührt zunächst die Dispersionsrelation (die Beziehung zwischen ω und k). Wir machen einen Vorgriff. Die Wellenzahl k ist mit dem Impuls p verknüpft über die Beziehung $p = \hbar k$. Wegen $E = \hbar\omega = hv$ ist eine Dispersionsrelation auch eine Aussage über die Energie-Impuls-Relation. Die allgemeine Energie-Impuls-Relation aus der speziellen Relativitätstheorie ist $E = (c^2p^2 + m^2c^4)^{1/2}$. Für $p = 0$ folgt das berühmte $E = mc^2$. Für sehr große Impulse ($cp \gg mc^2$) und weiterhin für den Fall $m = 0$ (Photonen) folgt $E = cp$. Dies ist die „hoch-relativistische Energie-Impuls-Relation“, die auch für Photonen im Vakuum und für Schallwellen kleiner Frequenz gilt. Betrachte nun kleine Impulse (betrachte den nicht-relativistischen Grenzfall). Benutze $c^2p^2 \ll m^2c^4$, ziehe das m^2c^4 vor die Wurzel und Taylor-entwickele die verbliebende Wurzel nach der kleinen Größe c^2p^2/m^2c^4 . Benutze $(1+\epsilon)^{1/2} \approx 1+\epsilon/2$ für $\epsilon \ll 1$. Dies führt zu $E \approx mc^2 + p^2/(2m) = mc^2 + 1/2 mv^2$. Den Term mc^2 darf man oft ignorieren. Man gelangt zu der nicht-relativistischen Energie-Impuls-Relation $E = p^2/(2m)$. Man gelangt weiterhin zu der nicht-relativistischen Dispersionsrelation $\hbar\omega = (\hbar k)^2/(2m)$. Diese wird eine Rolle spielen, wenn die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung plausibel gemacht wird (Abschnitt 4.5).

Natürlich gibt es relativistische Effekte auch in der mikroskopischen Welt. Wenn sie klein sind, Taylor-entwickelt man die Relation $E = (c^2p^2 + m^2c^4)^{1/2}$ bis zu Termen höherer Ordnung (z.B. folgend der Relation $(1+\epsilon)^{1/2} = 1+\epsilon/2-\epsilon^2/8+\dots$) und gelangt zu den „relativistischen Korrekturen“ (Abschnitt 9.3).

³⁸ Man hat seinerzeit vermutet, die Zahl 137 im Nenner (genauer: die Zahl 137.036) habe einen tieferen Sinn. Das ist aber nicht der Fall.

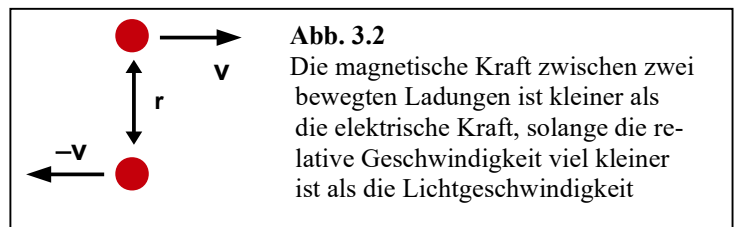
Eine Randbemerkung: Es gibt auch eine „relativistische QM“. Dies ist eine ganz andere Theorie, die wir hier nicht besprechen. Die relativistische QM erklärt den Spin und das Pauli-Prinzip.

3.3 Magnetische Kräfte sind in der Chemie schwächer als elektrische Kräfte

α führt den Namen „Feinstrukturkonstante“,³⁹ weil in der Atomspektroskopie die Spin-Bahn-Kopplung zu einer kleinen Aufspaltung von bestimmten Spektrallinien führt (zur „Feinstruktur“ führt, Abschnitt 16.3). Diese Aufspaltung ist um etwa einen Faktor α^2 kleiner als die typischen Abstände zwischen den übrigen Linien. Die Feinstruktur beruht auf einer magnetischen Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern. Magnetischen Wechselwirkungen sind in der Chemie um etwa einen Faktor α^2 schwächer als die elektrischen Wechselwirkungen. Dies sieht man wie folgt ein. Betrachte zwei Ladungen im Abstand r , die sich mit den Geschwindigkeiten $+v$ und $-v$ in entgegengesetzte Richtungen bewegen. Die Größe der elektrischen Kraft beträgt $|F_{el}| = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r^2)$. Die magnetische Kraft ist die Lorentzkraft ($e(v \times B)$). Ihr Betrag ist $|F_{mag}| = |evB|$. Gemäß dem Gesetz von Biot und Savart hat das durch eine bewegte Ladung verursachte Magnetfeld die Stärke $|B| = \mu_0 v/(4\pi r^2)$. Das Verhältnis der beiden Kräfte ist

$$\frac{|F_{mag}|}{|F_{el}|} = \mu_0 \epsilon_0 v^2 = \frac{v^2}{c^2} \quad \text{Glg. 3.10}$$

Im zweiten Schritt wurde die Beziehung $c^2 = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1}$ verwendet. Solange sich die Elektronen nicht-relativistisch bewegen (sich viel langsamer bewegen als das Licht), sind die magnetischen Kräfte schwach.



3.4 Moleküle haben eine Größe von einigen Nanometern

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

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} = \frac{m}{r} \frac{\hbar^2}{m^2 r^2}$$

Glg. 3.11

Auflösen dieser Gleichung nach r führt zu dem Bahnradius r des H1s-Elektrons a_0 , auch „Bohr-Radius“ genannt. a_0 ist gegeben als⁴⁰

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$$

Glg. 3.12

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 $a_0 = 0.52 \text{ \AA}$. Eigentlich sollte man den Bohr-Radius in Nanometern angeben. Ein Angstrom (\AA) entspricht 0.1 nm. Weil aber der Bohr-Radius 0.52 \AA ist, sprechen sich Molekülgrößen bequemer aus, wenn man die

³⁹ Bisweilen auch: „Sommerfeld’sche Feinstrukturkonstante“

⁴⁰ Auch hinter dem Bohr-Radius verbirgt sich eine „echte“ Naturkonstante, nämlich die Masse des Elektrons (und – weil genau genommen die reduzierte Masse des Elektron-Proton-Systems eingeht – auch die Masse des Protons).

Einheit Å statt dem Nanometer verwendet. Deshalb ist das Angstrom in diesem Zusammenhang akzeptiert, obwohl es streng genommen nicht zu den SI-Einheiten gehört.

3.5 Elektronische Prozesse laufen auf der Femtosekunden-Zeitskala ab

Die Umlaufzeit des Elektrons um das Proton T ist

Glg. 3.13

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

Einsetzen der Werte führt zu $T = 0.15 \times 10^{-15} \text{ s} = 0.15 \text{ Femtosekunden (fs)}$.⁴¹ Die Femtosekunden-Zeitskala

ist die Zeitskala von elektronischen Prozessen. Beispiele für elektronische Prozesse sind die Absorption und die Emission von Licht. Elektronische Prozesse sind „schnell“, wobei mit „schnell“ Zeiten in der Größenordnung von Femtosekunden gemeint sind. Glücklicherweise kann man so schnelle Prozesse mit ultrakurzen Lichtpulsen untersuchen. Diese haben ebenfalls eine Dauer von wenigen Femtosekunden. Zur „Pump-Probe-Spektroskopie“ siehe Abb. 3.3.

3.6 Die Größe der Moleküle liegt deutlich unter der Wellenlänge von sichtbarem Licht

Wir formen Glg. 3.13 noch einmal um zu

Glg. 3.14

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

Tc ist die Wellenlänge von Licht, welches die Periode T hat. Für T im Femtosekunden-Bereich liegen die entsprechenden Wellenlängen im UV-Vis Bereich. (Es gilt $c \times (1 \text{ fs}) \approx 300 \text{ nm}$.) Atome und Moleküle sind also etwa um einen Faktor α kleiner als die Wellenlänge von Licht, das an elektronische Anregungen ankoppelt.

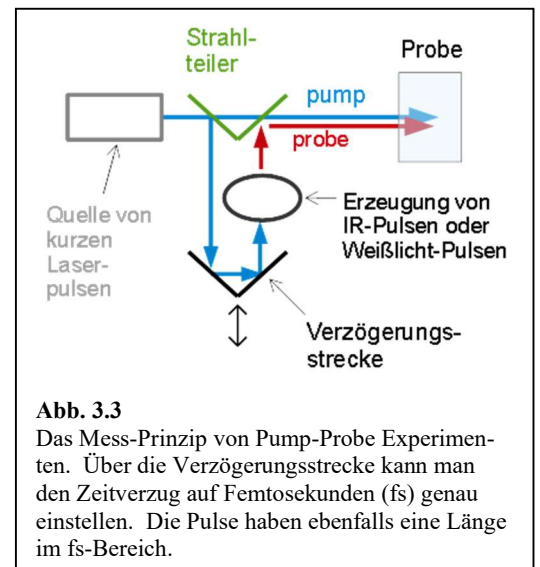
3.7 Elektronische Anregungsenergien sind viel größer als $k_B T$

Für die Energien findet man den Wert

Glg. 3.15

$$E_{1s} = -\frac{1}{n^2} \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

Der Vorfaktor $1/n^2$ bestätigt die Lage der Energien gemäß dem Ritz'schen Kombinations-Prinzip (Glg. 3.2). 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



⁴¹ Eine Komplikation: Im Rahmen der Wellenmechanik ist eine Frequenz eines Orbital nicht eindeutig definiert, weil der Ursprung der Energie-Skala beliebig ist. Weil nur Energie-Differenzen messbar sind, sind auch nur den Übergängen zwischen elektronischen Zuständen Frequenzen zugeordnet, nicht den Zuständen selbst. Genaugenommen darf man also die „Femtosekunden-Zeitskala“ nicht mit der Zeit für einen Umlauf des Elektrons um den Kern gleichsetzen. Es kreisen ja auch nur im Bohr-Modell die Elektronen um den Kern. In der Wellenmechanik sind alle Orbitale stationär. Sie sind mit keiner Frequenz verknüpft.

von $E_I = 2.18 \times 10^{-18}$ J, entsprechend $E_I/e = 13.6$ eV, $\tilde{\nu} = 109\,737$ cm^{-1} oder $\lambda = 91$ nm.⁴² Die Ionisations-Energie ist viel größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur. Diese ist $k_B T = k_B \times 298$ K = 4×10^{-21} J, entsprechend 1/40 eV. *Atome und Moleküle befinden deshalb sich in der Regel im elektronischen Grundzustand.*

Kasten 3.1: Der Zusammenhang zwischen der elektronischen Polarisierbarkeit α und dem Brechungsindex n

Die Rechnung startet von den beiden Maxwell-Gleichungen $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\partial_t \vec{B}$ (Induktionsgesetz) und

$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j}_{\text{frei}} + \partial_t \vec{D}$ (erweitertes Durchflutungsgesetz). ∂_t steht für $\partial/\partial t$.

Die magnetische Flussdichte und die magnetische Feldstärke sind verknüpft über $\vec{B} = \mu_r \mu_0 \vec{H}$. Wir setzen $\vec{j}_{\text{frei}} = 0$ (keine freien Ströme). Weiterhin ist oft $\mu_r \approx 1$ (schwache magnetische Effekte).

Die elektrische Flussdichte \vec{D} und das elektrische Feld \vec{E} sind verknüpft über $\vec{D} := \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}$. Für die Polarisation \vec{P} gilt $\vec{P} = (N/V) \alpha \vec{E}_{\text{local}}$. N/V ist die Anzahldichte der Moleküle. Das lokale Feld ist mit dem externen Feld verknüpft über den local-field factor f $\vec{E}_{\text{local}} = f \vec{E}$. In der Lorentz-Lorenz-Gleichung wird f approximiert als $f \approx (n^2 + 2)/3$. Es folgt $\epsilon_r = 1 + (N/V)(\alpha/\epsilon_0)f$.

Wir bilden die Rotation des Induktionsgesetzes

$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{\nabla} \times (-\partial_t \vec{B}) = -\partial_t (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = -\partial_t \mu_0 \mu_r (\vec{\nabla} \times \vec{H}) = -\partial_t \mu_0 \mu_r (\partial_t \vec{D}) = \mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r (-\partial_t^2 \vec{E})$. Im vierten Schritt wurde

das erweiterte Durchflutungsgesetz benutzt. Für die doppelte Rotation auf der linken Seite gilt

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\nabla^2 \vec{E}$$

Es wurde benutzt, dass das elektrische Feld in Abwesenheit von Ladungen Divergenz-frei ist: $(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) = 0$.

Wir nehmen an, dass der E-Vektor senkrecht auf der Ausbreitungsrichtung steht und lassen die Vektor-Pfeile weg. Es ergibt sich die Wellengleichung

$$\partial_x^2 E = \mu_r \epsilon_r \mu_0 \epsilon_0 \partial_t^2 E$$

Der Term $\mu_r \epsilon_r \mu_0 \epsilon_0$ ist das inverse Quadrat der Ausbreitungsgeschwindigkeit. Es gilt $\mu_0 \epsilon_0 = 1/c^2$ mit c der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit. Dann gilt weiterhin $\mu_r \epsilon_r = n^2$ mit n dem Brechungsindex. Mit $\mu_r \approx 1$ folgt

$$n^2 = \epsilon_r = 1 + (N/V)(\alpha/\epsilon_0)f$$

Da α/ϵ_0 in etwa dem Molekülvolumens entspricht, ist der Term $(N/V)(\alpha/\epsilon_0)f$ in kondensierter Materie (will sagen: in dicht gepackter Materie) von der Größenordnung 1. Der Brechungsindex ist deshalb größer als 1, aber nicht sehr viel größer als 1.

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 mit einer Abstandsabhängigkeit von der Form $-1/r$ wirkt, die mittlere kinetischen Energie halb so groß ist wie die mittlere negative potentielle Energie ($\langle E_{\text{kin}} \rangle = -1/2 \langle V \rangle$).⁴³ Proton und Elektron sind ein solches Ensemble. Nachdem die Gesamt-Energie die Summe aus kinetischer und potentieller Energie ist, ergibt sich $E = -1/2 e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0)$.

3.8 Die elektronische Polarisierbarkeit α korreliert mit dem Molekülvolumen

Das Bohr-Modells kann die Größenordnung der elektronischen Polarisierbarkeit erklären. Die elektronische Polarisierbarkeit geht über die korrelierten Quantenfluktuationen des Dipolmoments („Londonsche

⁴² 1 Elektronenvolt (eV) entspricht 1.602×10^{-19} Joule. Man konvertiert von Energien zu Wellenzahlen, indem man durch hc teilt 10^5 cm^{-1} entsprechen 1.99×10^{-18} J.

⁴³ Der Virial-Satz gilt auch für das Planetensystem. Wenn man die potentielle Energie eines Planeten relativ zur potentiellen Energie bei unendlichem Abstand von der Sonne definiert, ist der Betrag der kinetischen Energie eines Planeten gerade die Hälfte des Betrags seiner potentiellen Energie.

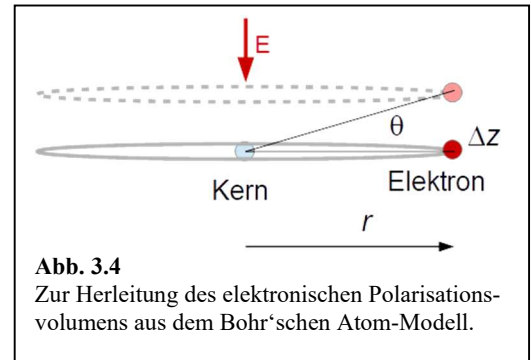
Dispersion-Wechselwirkung“) und die dipole-induced-dipole interaction („Debye-Wechselwirkung“) in die van-der-Waals-Kraft ein. Man kann sie über den Brechungsindex experimentell bestimmen.⁴⁴ Man betrachtet für gewöhnlich die Größe $3(n^2-1)/(n^2+2) \cdot M/\rho$ und nennt diese Größe die „Mol-Refraktion“. n ist der Brechungsindex, M ist das Molekulargewicht und ρ ist die Dichte. Falls n nahe bei 1 liegt, gilt $3/(n^2+2) \approx 1$. Der Korrekturterm $3/(n^2+1)$ approximiert Effekte des lokalen Feldes, siehe Abb. 14.3. Der Ausdruck oben ist die linke Seite der Lorentz-Lorenz-Gleichung:

Glg. 3.16

$$\frac{3(n^2 - 1)}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{3(n^2 - 1)}{n^2 + 2} \bar{V} = \frac{N_A \alpha}{\epsilon_0}$$

α ist mikroskopische elektronische Polarisierbarkeit, ϵ_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 α/ϵ_0 ist also ungefähr so groß wie das Molekül-Volumen. Das kann man anhand von Abb. 3.4 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 Δz oberhalb des Kerns. Δz sei viel kleiner als r . Wir benutzen das Kräfte-Gleichgewicht. Die äußere Kraft entlang der z -Richtung ist



Glg. 3.17

$$F_{z,ext} = -e \cdot E$$

Die Rückstellkraft entlang z folgt aus der Coulomb-Wechselwirkung als

Glg. 3.18

$$F_{z,int} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \sin \theta \approx -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{\Delta z}{r}$$

Im zweiten Schritt wurde benutzt, dass wegen $\theta \ll 1$ gilt $\sin \theta \approx \Delta z/r$. Aus dem Kräfte-Gleichgewicht ($|F_{z,ext}| = |F_{z,int}|$) folgt:

Glg. 3.19

$$\Delta z = eE \frac{4\pi\epsilon_0 r^3}{e^2}$$

⁴⁴ 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.

Die elektronische Polarisierbarkeit ist in etwa

Glg. 3.20

$$\alpha_{el} \approx \frac{e\Delta z}{E} = 4\pi\epsilon_0 r^3 = 3\epsilon_0 \left(\frac{4\pi}{3} r^3 \right) = 3\epsilon_0 V_{mol}$$

Wenn man α durch $3\epsilon_0$ teilt, erhält man einen Wert in der Größenordnung des Molekülvolumens. In der Lorentz-Lorenz-Gleichung wird aus dem $\alpha/(3\epsilon_0)$ ein α/ϵ_0 (Kasten 3.1). Ein Faktor 3 kann ohne weiteres hinter dem „ \approx “ in Glg. 3.20 verschwinden.

Merke

- Das Bohr'sche Atom-Modell ist zwar veraltet, ist aber gleichwohl nützlich für die Abschätzung von Größenordnungen aller Art.
- Der Drehimpuls ist quantisiert in Einheiten von \hbar .
- Die Valenz-Elektronen in Molekülen bewegen sich langsamer als das Licht.
- Magnetische Kräfte sind in der Chemie schwächer als elektrische Kräfte.
- Die Feinstrukturkonstante ($\alpha \approx 1/137$) bestimmt eine Vielzahl von relativen Größenverhältnissen.
- Moleküle sind einige Å groß.
- Elektronische Prozesse laufen auf der Femtosekunden-Zeitskala ab.
- Elektronische Energien und Differenzen zwischen elektronischen Energie sind meist wesentlich größer als $k_B T$ bei 298 K. Atome und Moleküle liegen deshalb meist im elektronischen Grundzustand vor.
- Die elektronische Polarisierbarkeit geteilt durch ϵ_0 hat die Dimension eines Volumens und entspricht in etwa dem Volumen des Moleküls.

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,⁴⁵ 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 . 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.
- In der Polardarstellung der komplexen Wellenfunktion tritt die Phase als einer der Parameter explizit auf. Die wohldefinierte Phase – oder eben die nicht mehr wohldefinierte Phase – erzeugt den Unterschied zwischen der QM und der klassischen Mechanik.

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

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

Glg. 4.1

f_0 ist eine reell-wertige Amplitude, φ ist eine Phase. Gemäß einem der Additionstheoreme aus der Trigonometrie⁴⁶ kann man umformen zu

$$\begin{aligned} f(t) &= f_0 \cos(\varphi) \cos(\omega t) - f_0 \sin(\varphi) \sin(\omega t) \\ &= f_0' \cos(\omega t) + f_0'' \sin(\omega t) \end{aligned}$$

Glg. 4.2

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:

$$f(t) = \operatorname{Re}(f_0 \exp(-i\omega t + \varphi)) = \operatorname{Re}(\tilde{f}_0 \exp(-i\omega t))$$

Glg. 4.3

$\tilde{f}_0 = |f_0| \exp(i\varphi)$ 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:

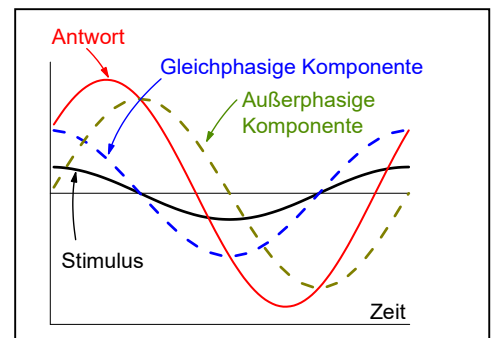


Abb. 4.1

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.

⁴⁵ 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 Messprozessen verloren geht. Messungen im Sinne der QM führen zu reellen Messwerten.

⁴⁶ $\cos(\alpha + \beta) = \cos(\alpha)\cos(\beta) - \sin(\alpha)\sin(\beta)$

Glg. 4.4

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

Invertiert nach Cosinus und Sinus lautet die Euler-Gleichung:

Glg. 4.5

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

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

Vermittels der Euler-Relation werden der Cosinus und Sinus zum Realteil und zum Imaginärteil einer einzigen komplexen Funktion. Betrag und Phase werden zu einer einzigen komplexen Amplitude. Viele Rechnungen werden einfacher, wenn man von Anfang an die komplexe Erweiterung der Funktion $f(t)$ betrachtet statt der Funktion $f(t)$.

Die komplexe Erweiterung hat 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 als das letztere. 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 ($x + iy = |z| \exp(i\varphi)$ 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 $i \rightarrow -i$ überall.

Die Polardarstellung ist wichtig für die QM, weil die Phase dort eine besondere Rolle spielt. Solange die relative Phase zwischen Teilwellen unter Kontrolle ist, kommt es zur Interferenz. Wenn diese Kontrolle verloren geht, folgt „Dekohärenz“ und aus der QM wird die klassische Mechanik.

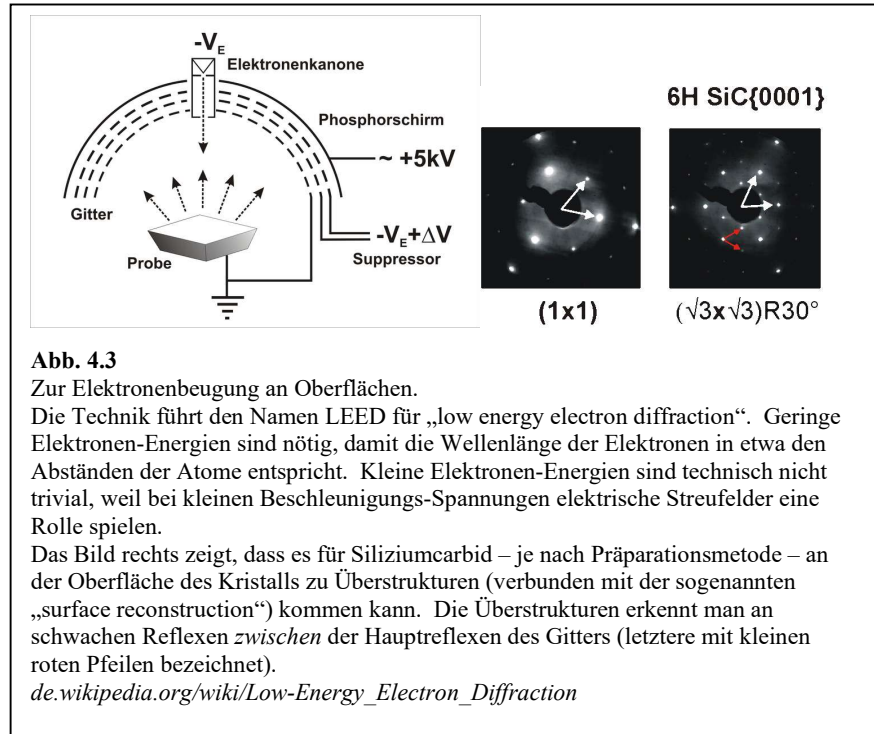
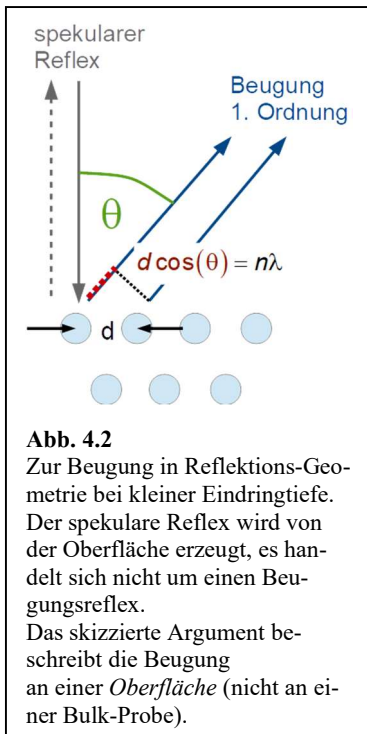
Zwei Bemerkungen zu Konventionen:

- Wir schreiben im Folgenden den Zeitanteil von Oszillationen als $\exp(-i\omega t)$, nicht $\exp(+i\omega t)$. Ob man $+i\omega t$ oder $-i\omega t$ verwendet, hat an manchen Stellen Konsequenzen für weitere Vorzeichen. Leider wird an anderen Stellen der Physikalischen Chemie mit $\exp(+i\omega t)$ gearbeitet und es folgen betrübliche 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 in der Chemie interessieren, 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 (Abschnitt 11.4). In der makroskopischen Welt sind in der Regel sowohl die Wellenlängen als auch die Kohärenzlängen unmessbar klein. (Andernfalls hat man es „makroskopischen Quantenobjekten“ zu tun, letztere oft supraleitend.)

Die Wellennatur wird immer dann evident, wenn es zur *Interferenz* kommt.⁴⁷ 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 der Röntgenstrahlung kannte. Die Elektronenbeugung ist noch heute in Gebrauch. Sie ist die Methode der Wahl, wenn man sich für den Ordnungszustand einer Probe an deren 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).⁴⁸



⁴⁷ 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 Laserstrahlen kohärent zueinander sind und wenn weiterhin der Winkel zwischen beiden Strahlen klein genug ist – kann der Hase sich 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 ein, ohne dass man eine erratische Bewegung des Partikels erkennen könnte.

⁴⁸ Das Elektronen-Mikroskop gilt weithin als eine Anwendung der Wellennatur des Elektrons. Das ist es genau genommen 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 $\lambda/2$; 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.

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 ($\psi(r_1, r_2, r_3, \dots)$). Wir beschränken uns im Folgenden auf Ein-Teilchen-Wellenfunktionen. Zweitens kann die Ortsabhängigkeit von ψ ganz anders sein, als „Wellen“ im üblichen Sprachverständnis aussehen. Auch die Gauß-Funktion kann eine Wellenfunktion sein. Ein weiteres denkbare Missverständnis: Die Wellenfunktion ψ gehorcht nicht der Wellengleichung sondern der Schrödinger-Gleichung. Die beiden Gleichungen sind verwandt aber nicht identisch.

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 beschrieben durch

$$\psi(x, t) \propto A \exp(-i(\omega t \pm kx)) \quad \text{Glg. 4.6}$$

$k = 2\pi/\lambda$ ist die Wellenzahl, $\omega = 2\pi\nu$ ist die (Kreis-)Frequenz. A ist eine Amplitude. Das Problem mit ebenen Wellen ist ihre unendliche Ausdehnung. Unendlich ausgedehnte ebene Wellen sind ein etwas undankbares Thema, weil sie einerseits oft der Ausgangspunkt der Diskussion sind, andererseits aber nicht zu den erlaubten Wellenfunktionen der QM gehören. Man kann sich helfen, indem man „nahezu ebene Wellen“ betrachtet. Dies sind entweder stehende Wellen mit einer Begrenzung (wie z.B. zwei Spiegeln) oder Wellenpakete, dargestellt in Abb. 4.4B. Ein Wellenpaket hat eine „Einhüllende“, die 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

$$\psi(x, t = 0) = \psi_0 \exp(-ikx) \exp\left(\frac{-x^2}{4\sigma^2}\right) \quad \text{Glg. 4.7}$$

(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 ψ der Schrödinger-Gleichung unterliegt. Das Auseinanderlaufen des Wellenpakets, welches aus der Schrödinger-Gleichung folgt, ist hier nicht von Interesse. Auf den Vorfaktor ψ_0 gehen wir unterhalb von Glg. 4.9 ein.

Einige Randbemerkungen:

- Propagierende Wellenpakete sind keine stehenden Wellen (keine Orbitale).
- Wellenpakete beschreiben freie Teilchen (Abschnitt 4.13). In der Chemie sind die Orbitale wichtiger als die freien Teilchen.
- Für nahezu klassische Teilchen ist die Einhüllende schmal und die Wellenlänge ist klein.
- Propagierende Wellenpakete haben zwei verschiedene Geschwindigkeiten für die Einhüllende einerseits (die „Gruppengeschwindigkeit“) und für die Bäuche und die Knoten andererseits (die „Phasengeschwindigkeit“).⁴⁹ Die Konsequenzen dieser Situation lassen wir außen vor.

⁴⁹ Siehe die Animation in de.wikipedia.org/wiki/Gruppengeschwindigkeit

Für die räumliche Beschränkung der Welle durch die Einhüllende zahlt man einen Preis. Nach einer Fourier-Transformation erhält man nicht mehr eine Dirac'sche δ -Funktion bei k ,⁵⁰ sondern eine Verteilung mit endlicher Breite um den Wert k herum. 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.⁵¹ 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.

Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem räumlichen Intervall dx vorzufinden, ist $\rho(x)dx$ mit der *Wahrscheinlichkeitsdichte* $\rho(x)$, gegeben als

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2 = \psi^* \psi \quad \text{Glg. 4.8}$$

$\rho(x)dx$ ist eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit, $\rho(x)$ ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte.

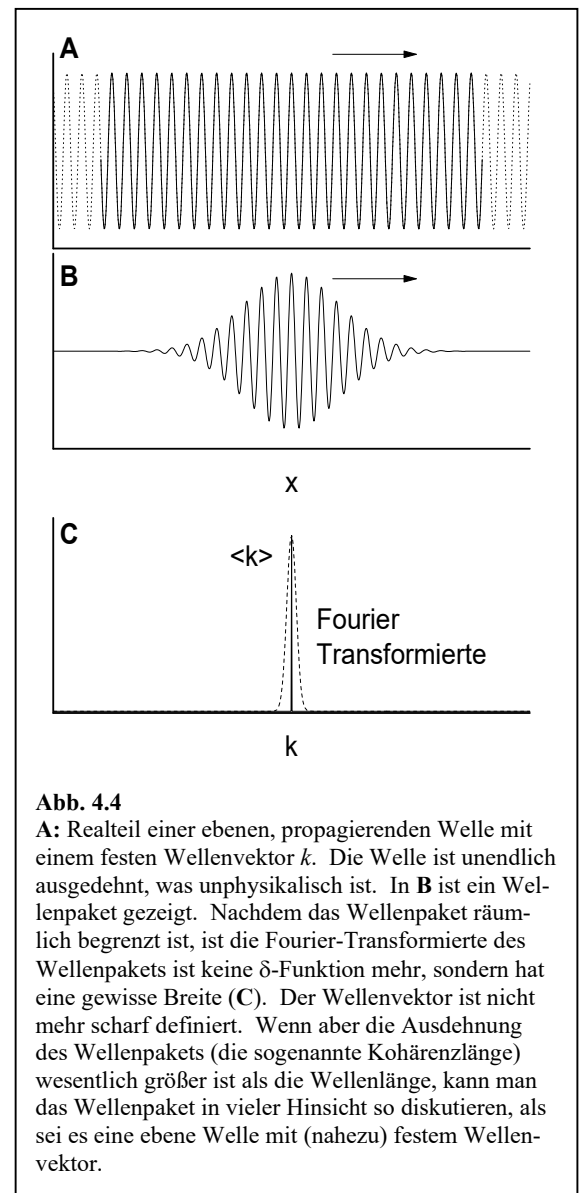
Das Integral von $\rho(x)$ über alle x muss den Wert 1 ergeben:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = 1 \quad \text{Glg. 4.9}$$

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 Integral von ρ über den ganzen Raum und die Wellenfunktion ist nicht normierbar. Der Vorfaktor ψ_0 (z.B.

in Glg. 4.7) sorgt für die korrekte Normierung. Man rechnet oft den Faktor ψ_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.



⁵⁰ Die Dirac'sche δ -Funktion beschreibt einen einzelnen, sehr scharfen Peak. Die δ -Funktion ist keine Funktion im engeren Sinne, sondern der Grenzwert einer Folge von Funktionen mit einem Peak, der immer schmaler und höher wird in der Weise, dass das Integral stets eins ist. Diracs eigene Definition war mathematisch etwas unscharf. Sie wurde später mit der Theorie der Distributionen präzisiert.

Dirac hat 1930 (im Alter von 28 Jahren) ein außerordentlich einflussreiches Buch über die mathematischen Grundlagen der QM geschrieben. Ein Erfolgsfaktor war, dass die Leser mit dieser eingängigen Beschreibung von sehr scharfen Peaks (die in der QM oft auftreten) gut klarkamen.

⁵¹ Dieser Sachverhalt hängt zusammen mit der „Unschärfe-Relation“, eingehender diskutiert in Abschnitt 4.3.

Für die ebene Welle definiert man den Impuls p als

Glg. 4.10

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

$\hbar = h/(2\pi)$ ist das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum. Dass k ein Vektor ist, wird in Abb. 4.5 illustriert. Dass p aus Glg. 4.10 der uns bekannte Impuls ist, 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*.

Für die Energie gilt

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

Glg. 4.11

Wir haben jetzt auch für Wellen eine Energie und einen Impuls definiert. Wie sieht es aus mit dem 2. Newtonschen Axiom? Dies besagt $F = ma$, „Kraft = Masse \times 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

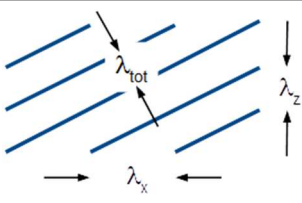


Abb. 4.5
Der Satz von Pythagoras gilt für k , nicht für λ . Es gelten die Relationen
 $\lambda_x = \lambda_{\text{tot}}/\sin\theta$
und
 $\lambda_y = \lambda_{\text{tot}}/\cos\theta$
mit θ dem Winkel zwischen der Welle und der x-Achse.
Wegen
 $\sin^2\theta + \cos^2\theta = 1$
gilt
 $1/\lambda_x^2 + 1/\lambda_y^2 = 1/\lambda_{\text{tot}}^2$.

$$\lambda_{\text{tot}}^2 \neq \lambda_x^2 + \lambda_z^2$$

$$\frac{1}{\lambda_{\text{tot}}^2} = \frac{1}{\lambda_x^2} + \frac{1}{\lambda_z^2}$$

$$\frac{2\pi}{\lambda_{\text{tot}}} = \frac{2\pi}{\lambda_x} + \frac{2\pi}{\lambda_z}$$

$$k_{\text{tot}}^2 = k_x^2 + k_z^2$$

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 eine 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.
- Mit „ebenen Wellen“ sind in der Regel Wellenpakete mit großer Kohärenzlänge gemeint.
- Die Wahrscheinlichkeitsdichte 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 QM dem Impuls p entspricht, verknüpft dieser minimale Wert dort die Unsicherheiten von Ort und Impuls. Es gilt

Glg. 4.12

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

Dies ist die Unschärfe-Relation.

Es gibt auch eine Energie-Zeit-Unschärferelation, welche in die Form $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ gefasst wird. ΔE ist dabei die Energie-Unschärfe eines angeregten Zustands, Δt ist dessen Lebensdauer. Je schneller ein angeregter Zustand zerfällt, desto breiter ist die betreffende Linie (siehe auch Kasten 14.2).

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 als⁵²

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 eine partielle Differentialgleichung (eine partial differential equation, PDE).

Wir versuchen unser Glück mit dem Ansatz⁵³

Glg. 4.14

$$u = u_0 \exp(-i(\omega t - kx))$$

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

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

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

Wir erweitern die Wellengleichung kurz um einen Quellterm

Glg. 4.16

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

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.

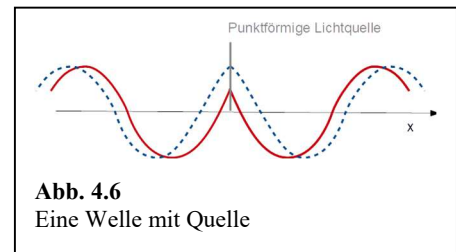


Abb. 4.6
Eine Welle mit Quelle

Homogene PDEs haben keinen 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.

⁵² 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* vorausgesetzt 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.

⁵³ Will sagen: Wir raten geschickt und beweisen durch die Probe, dass wir korrekt geraten haben. Damit ist das Problem auch ohne formale Integration gelöst.

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 ω die Lösungen zu $+k$ und zu $-k$ überlagern und erhält.

Glg. 4.17

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

Die Überlagerung aus Glg. 4.17 ist insofern interessant, als der Raumanteil und der Zeitanteil als Produkt auftreten. Weiterhin ist der Zeitanteil von der Form $\exp(-i\omega t)$. Es handelt sich um eine *stehende* Welle (eine Mode).

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 Akustik 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.

Kasten 4.1: Bemerkungen zu PDEs

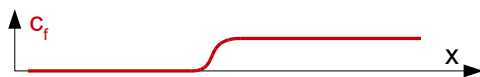
Ein großer Teil des scientific computing befasst sich mit PDEs. Unter den Anwendungen sind die Materialwissenschaften, die Strömungsmechanik, Plasmen und das Wetter. Die Rechnungen sind anspruchsvoll, wenn die Randbedingungen kompliziert sind (z.B. in porösen Medien) oder wenn sowohl große als auch kleine Skalen abgedeckt werden müssen (Wetter).

Nichtlineare PDEs sind eine besondere Herausforderung. Betrachte eine lange Röhre, die mit einem brennbaren Gas gefüllt ist. Zünde die Verbrennung links. Dann läuft eine Flammenfront durch das Rohr nach rechts. Der Sachverhalt ist übersichtlich und ein vereinfachendes PDE-System kann zwei Zeilen füllen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_f}{\partial t} &= D_f \frac{\partial^2 c_f}{\partial x^2} + \alpha \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) c_f \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \beta \frac{\partial c_f}{\partial t} \end{aligned}$$

(Für ein etwas realistischeres Modell würde man in dieses PDE-System eine dritte Zeile für den Druck einfügen.) c_f ist die Konzentration des brennbaren Gases, T ist die Temperatur, D_f und D_T sind Diffusivitäten, α und β sind Koeffizienten. E_a ist die Aktivierungsenergie.

Das Problem mit dem PDE-System oben ist der Term $\exp(-E_a/(k_B T))$, welcher eine nichtlineare Funktion der Temperatur ist. Die Form der Lösung kann man sich schnell überlegen:



Wegen des nichtlinearen Terms kann man die Lösung dieses PDE-Systems aber nicht analytisch ausrechnen.

Auch die numerischen Verfahren kommen ins Schleudern, wenn sich an der Flammenfront eine Diskontinuität ausbildet. Dann hat die Konzentration $c_f(x)$ einen Sprung und man kann nicht weiterrechnen, weil die Ableitung dc_f/dx an dieser Stelle unendlich wird. Der Sprung ist nicht unbedingt ein Artefakt. Bisweilen muss man an sehr scharfen Gradienten molekulare Details berücksichtigen.

An dieser Stelle kommt Mathematik in engeren Sinn ins Spiel, als man unter Umständen die Existenz und die Eindeutigkeit einer Lösung eines nichtlinearen PDE-Systems beweisen kann. Wenn dies gesichert ist, macht es Sinn, bei der Suche nach der Lösung numerisch aufzurüsten. Man kann z.B. nahe der Flammenfront sehr genau rechnen und so eine sehr steile (aber nicht unendlich steile) Konzentrationsverteilung immer noch korrekt modelli-

Gerade hatten wir einen Cosinus erzeugt, indem wir zwei stehende Wellen überlagert haben. Praktischer wäre ein Sinus, denn die stehende Welle auf der Saite ist von der Form $\sin(\pi x/L)$. Das ist kein Problem, denn man ist frei, die Koeffizienten bei der Überlagerung den eigenen Wünschen anzupassen. Man erhält den Sinus, wenn man Glg. 4.17 ersetzt durch

Glg. 4.18

$$u = u_0 \left(\frac{1}{2i} \left[\exp(-i(\omega t - kx)) - \exp(-i(\omega t + kx)) \right] \right) \\ = u_0 \exp(-i\omega t) \sin(kx)$$

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 die Energie-Impuls-Relation $E = 1/2 mv^2 = p^2/(2m)$ ergeben soll. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ist

Glg. 4.19

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

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. 4.20

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

Wir teilen formal durch ψ :

Glg. 4.21

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

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

Glg. 4.22

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

$E_{kin} = 1/2 mv^2$ ist die Energie-Impuls-Relation für nicht-relativistische Elektronen.

Wir erweitern Glg. 4.19 noch auf drei Dimensionen. Dazu ersetzen wir $\partial^2/\partial x^2$ durch $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. 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 ($\vec{\nabla}$). ∇^2 ist das Skalarprodukt von zwei verketteten

Nabla-Operatoren. ∇^2 heißt auch „Laplace-Operator“ (seltener: „Nabla-Quadrat-Operator“). Es wird auch das Zeichen Δ verwendet, was aber den Nachteil hat, dass mit Δ sonst oft Differenzen zweier Größen gemeint sind.

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 darf (Abschnitte 21.3 und 21.4). Verwechseln sie nicht diese einfachen PDEs mit theoretischer Chemie. In der theoretischen Chemie muss man Mehr-Teilchen-Probleme lösen. Auch dazu gibt es heute gute Software, aber man sollte sich von deren bisweilen recht ansprechenden Benutzer-Oberflächen nicht täuschen lassen. Hinter diesen Oberflächen liegen anspruchsvolle mathematische Algorithmen und weiterhin auch Approximationen, über deren Gültigkeit man sich Gedanken machen muss.

Merke

- Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beruht auf der *nicht-relativistischen Mechanik*. Energie und Impuls sind durch die Beziehung $E = p^2/(2m) = 1/2 mv^2$ verknüpft.
- Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lautet $i\hbar\partial\psi/\partial t = -\hbar^2/(2m) \nabla^2\psi + V\psi$.

4.6 Die 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 weit aus 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 für schnelle Prozesse, unter ihnen die Absorption von Licht. Selbst auf chemische Reaktionen findet sie oft keine Anwendung, weil die Atomkerne sich langsamer bewegen als die Elektronen (Abschnitt 6.1). 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 der 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. 4.19 einsetzen, finden wir

Glg. 4.23

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

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

Glg. 4.24

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

Die Rechenvorschrift auf der rechten 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 linken Seite ist die Energie E . Wir schreiben die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung kompakt als

Glg. 4.25

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

Nochmals: Diese Gleichung ist nicht für alle Funktionen erfüllt. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (Glg. 4.19) gilt für alle Wellenfunktionen. Wir können jede beliebige Wellenfunktion als Anfangsbedingung verwenden und mithilfe der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung errechnen, wie ψ sich mit fortschreitender Zeit weiterentwickeln wird. Nur bestimmte Funktionen 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 $E\psi = \hat{H}\psi$ 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. 4.25 ist eine Eigenwert-Gleichung. Glg. 4.25 für alle Elektronen zu lösen, ist oft der Anfang von quantenchemischen Rechnungen.

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 $E\psi = \hat{H}\psi$.
- Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ist eine Eigenwert-Gleichung. Die betreffenden Funktionen sind die Eigenfunktionen (*Orbitale*)⁵⁴. E ist der Energie-Eigenwert.
- Die Orbitale zu finden, ist der erste Schritt quantenchemischer Rechnungen.

4.7 Teilchen im Kasten

Wir schreiten voran und wenden die Schrödinger-Gleichung auf ein besonders einfaches Potential an, nämlich das Kastenpotential. Wir betrachten zunächst unendlich hohe Wände. Das Potential hat dann den Wert null innerhalb des Kastens (der Länge L) und den Wert ∞ außerhalb (Abb. 4.7). Wie sich zeigen

⁵⁴ Die Orbitale sind die Eigenfunktionen der *Ein-Teilchen*-Wellenfunktionen. Die Eigenzustände von Mehr-Teilchen-Systeme heißen nicht Orbital.

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 Ansatz⁵⁵

$$\psi(x, t) = \psi_0 \exp(-i(\omega t - kx)) \quad \text{Glg. 4.26}$$

Einsetzen in Glg. 4.24 zeigt, dass diese Funktion die Schrödinger-Gleichung löst, falls die beiden Parameter ω und k verknüpft sind durch die Relation

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{Glg. 4.27}$$

Gemäß Glg. 4.27 haben wir zu gegebener Energie $E = \hbar\omega$ zwei verschiedene Werte für k zur Verfügung, nämlich

$$\hbar k = \pm\sqrt{2mE} \quad \text{Glg. 4.28}$$

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 Wahrscheinlichkeitsdichte 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

$$\begin{aligned} \psi(x < 0) &= 0 \\ \psi(x > L) &= 0 \end{aligned} \quad \text{Glg. 4.29}$$

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. 4.29 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 als⁵⁶

$$\psi(x) = \psi_0 \frac{1}{2i} (\exp(ikx) - \exp(-ikx)) = \psi_0 \sin(kx) \quad \text{Glg. 4.30}$$

⁵⁵ 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.

⁵⁶ Siehe die Euler-Relation, Abschnitt 4.1.

Der Faktor $\exp(-i\omega t)$ wurde 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 λ auf die Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$ umrechnen, erhalten wir die Bedingung:

Glg. 4.31

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

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

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

Glg. 4.32

Diese Funktionen heißen auch *Zustände*. Statt ψ_n schreibt man die Zustände auch $|n\rangle$. Die Orbitale sind *diskret und abzählbar*. Immer wenn das so ist, kann man die Entropie absolut definieren als die Anzahl der Zustände (Glg. 20.1). Bisweilen muss man eine Gewichtsfunktion mit einflechten (Glg. 20.2).

Nachdem nur diskrete Werte für den Wellenvektor zugelassen sind, gilt das gleiche auch für die Energie. Aus Glg. 4.27 folgern wir

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

Glg. 4.33

Beachten sie den Unterschied zu Glg. 2.3. Die Schwingungsfrequenz ist hier *quadratisch* in n , weil gemäß Dispersionsrelation ω 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 her springen kann, ist die Delokalisations-Energie auch aus dem Vergleich der verschiedenen Grundzustands-Energien zu entnehmen.

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 zeigen die Energie-Eigenwerte. Um jede horizontale Linie herum ist die Eigenfunktion gezeichnet. In der Regel kann man die Phase so wählen,

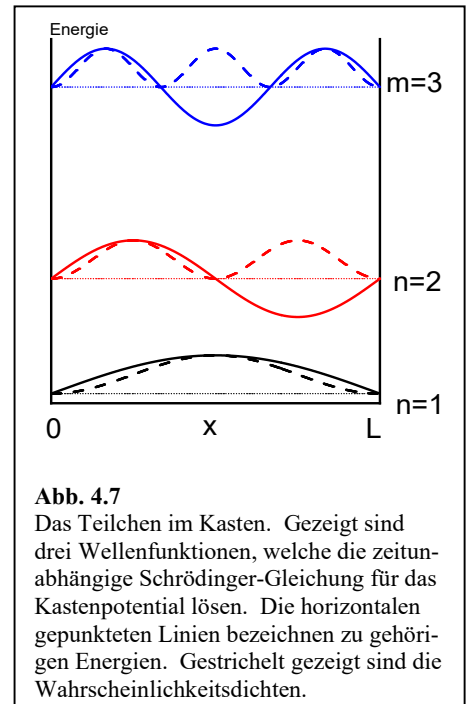


Abb. 4.7
Das Teilchen im Kasten. Gezeigt sind drei Wellenfunktionen, welche die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für das Kastenpotential lösen. Die horizontalen gepunkteten Linien bezeichnen die zugehörigen Energien. Gestrichelt gezeigt sind die Wahrscheinlichkeitsdichten.

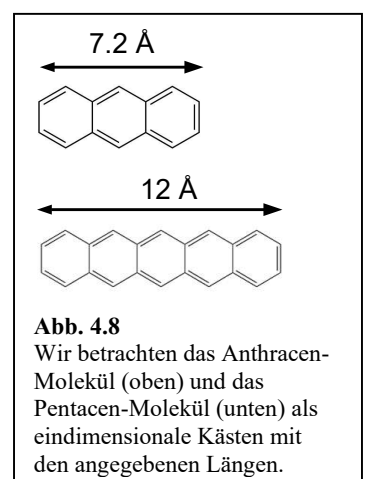


Abb. 4.8
Wir betrachten das Anthracen-Molekül (oben) und das Pentacen-Molekül (unten) als eindimensionale Kästen mit den angegebenen Längen.

dass die Eigenfunktion reell ist.⁵⁷ Dann braucht man sich um einen Imaginärteil keine Gedanken machen. Bisweilen wird auch noch die Wahrscheinlichkeitsdichte ($\rho = |\psi|^2$) eingezeichnet.

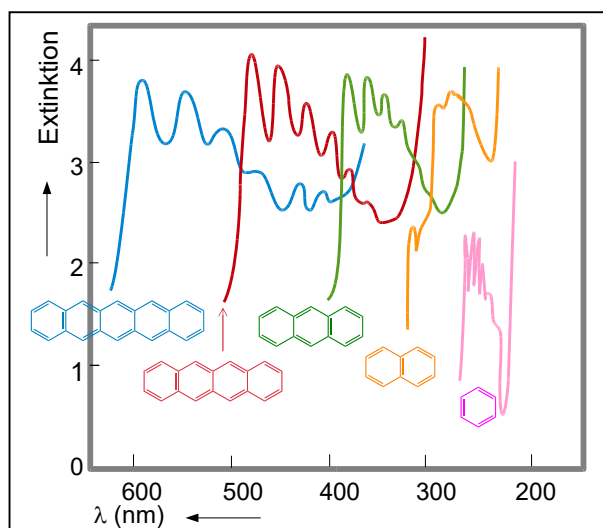


Abb. 4.9
Absorptionsspektren von Aromaten verschiedener Länge (in der Zeichnung skizziert).
Zur Definition der „Extinktion“ („ ϵ “) siehe Abschnitt 14.3.
Adaptiert aus: H. Haken, H.C. Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer 2002

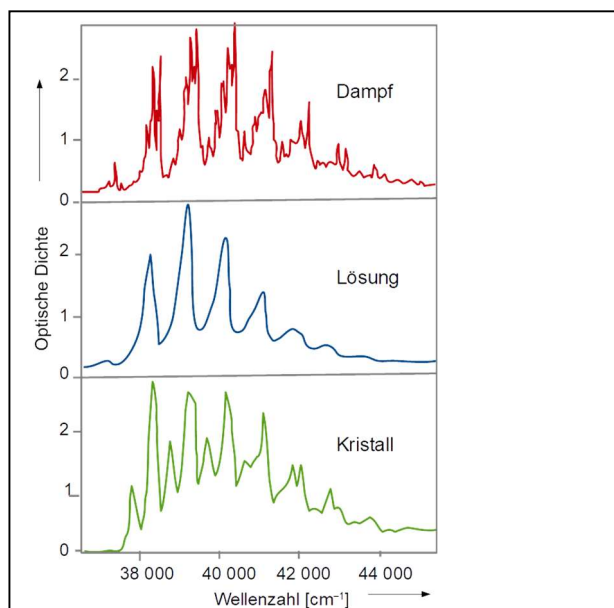


Abb. 4.10
Das Absorptions-Spektrum von Benzol hängt von der Umgebung ab.
Die x-Achse zeigt die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$.
Die Wellenzahl ist proportional zum Energie-Unterschied zwischen Ausgangs- und Zielniveau ($\tilde{\nu} = \Delta\epsilon/(hc)$)
Adaptiert aus: H. Haken, H.C. Wolf: *Molekülphysik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

Abb. 4.7 ist eng verwandt mit den „Termschemata“ (Abschnitt 10). Termschemata enthalten horizontale Linien für die verschiedenen Orbitale. Man rechnet die Energie oft in Wellenzahlen um, indem man durch hc teilt. 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 (siehe z.B. Abb. 10.2). Weiterhin zeichnet man erlaubte Übergänge zwischen den verschiedenen Energie-Niveaus als Pfeile ein. Erlaubte und verbotene Übergänge werden in Abschnitt 13.4 besprochen.

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 werden das Termschema aus Abb. 4.7 mit den Absorptionsspektren aus Abb. 4.9 verbinden können. Dazu müssen wir diese Spektren zunächst

⁵⁷ Die absolute Phase hat in der QM keine Bedeutung (die relative Phasen schon). Siehe auch die Bemerkungen unter Glg. 11.3

gedanklich etwas vereinfachen. Die Absorptionsspektren sind ja keinesfalls Linienspektren. Es sind „Bandenspektren“ mit einer recht komplexen Struktur.⁵⁸ 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 *vibratorischen* und *elektronischen*) Anregungen. Den Schwingungsanteil ignorieren wir einfach und gehen davon aus, dass die linke Kante eines Spektrums (also der Peak mit der größten Wellenlänge) in etwa der elektronischen Anregung entspricht. Die betreffende Wellenlänge ist 380 nm für Anthracen und 580 nm für Pentacen. Wir versuchen, diese beiden Werte 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 ist⁵⁹

Glg. 4.34

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

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. 4.35

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

Die Naturkonstanten c und h in Glg. 4.35 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 9.1×10^{-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. Diese Kausalkette gilt für alle Potentiale. Wir stellen diesen Sachverhalt hier in den Kontext der Unschärferelation (Abschnitt 4.3). Für beliebige Wellenfunktionen gibt es stets eine Ortsunschärfe (Δx) und eine

⁵⁸ Der Begriff „Bande“ hat zwei verwandte aber nicht völlig identische Bedeutungen. In der „Bänder-Theorie“ (Abb. 2.10) 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 \uparrow und \downarrow 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 Bänder-Theorie 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 Bänder-Theorie zugrunde.

⁵⁹ 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).

Impulsunschärfe (Δp). Wie Heisenberg zeigen konnte, gilt für das Produkt aus beiden die *Unschärfe-Relation*, $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$. Wenn das Potential ein scharfes Minimum hat, ist die Ortsunschärfe des Elektrons Δx klein. Wegen der Unschärfe-Relation ist dann die Impuls-Unschärfe Δp – und deshalb auch das mittlere Impulsquadrat $\langle p^2 \rangle$ – groß ($\Delta x \searrow \Rightarrow \Delta p \nearrow \Rightarrow \langle p^2 \rangle \nearrow \Rightarrow \langle p^2 \rangle / 2m \nearrow \Rightarrow E_{kin} \nearrow$).

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. 4.33 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. 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.

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. 4.12 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.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Behandlung ist, dass die Orbitale *diskret und abzählbar* sind. So ist es auch für makroskopische Systeme (bei denen allerdings die Anzahl der Zustände sehr groß ist). Deshalb kann man die Entropie definieren als $S = k_B \ln \Omega$ mit Ω der Anzahl der Mikrozustände, Die Diskretheit der Mikrozustände wird auch bei der Berechnung der Zustandssumme (Abschnitt 21.2) wichtig sein.

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.
- Weil die Energie-Eigenwerte das Quadrat der Kastenlänge im Nenner haben, absorbieren größere Moleküle bei größeren Wellenlängen.

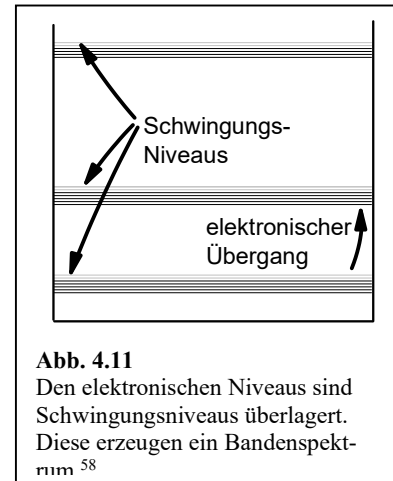


Abb. 4.11
Den elektronischen Niveaus sind Schwingungsniveaus überlagert. Diese erzeugen ein Bandenspektrum ⁵⁸

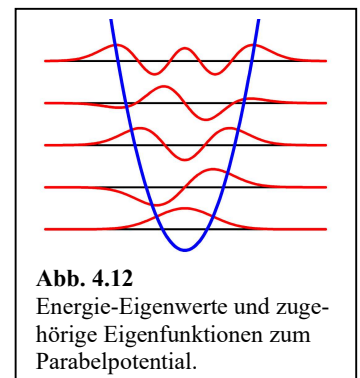


Abb. 4.12
Energie-Eigenwerte und zugehörige Eigenfunktionen zum Parabelpotential.

4.8 Die Delocalisations-Energie

Die Ursache für diesen Zusammenhang zwischen Molekülgröße und Elektronen-Energien ist die Delocalisations-Energie. Es folgen Beispiele für ihre Bedeutung.

- Das Benzol-Molekül kann die Energie seines elektronischen Grundzustands senken, wenn es einige seiner Elektronen über den Ring hinweg delokalisiert.
- Metalle senken die Energie der Elektronen auf den äußeren Schalen, indem sie diese Elektronen in ein delocalisiertes „Elektronengas“ abgeben. Die „metallische Bindung“ beruht zu einem großen Teil auf der Delocalisation. Die metallische Bindung ist ungefähr so stark wie die kovalente und die ionische Bindung (einige 100 kJ/mol).
- Es gibt eine unvollständige aber auch nicht völlig abwegige Analogie zum Druck im Gas. Wenn man ein Gas adiabatisch komprimiert, steigen die Temperatur, die kinetische Energie und der Druck auf die Wand. Auch die Wellenfunktionen der QM können einen ähnlichen Druck erzeugen. Dazu müssen sich die Partikel aber sehr nahe kommen. So geschieht es in den Kernen von schweren Sternen, in weißen Zwergen, und in Neutronensternen. Der Druck heißt „Entartungsdruck“. Er hängt nicht von der Temperatur ab.

Merke

- Das Sinken der Energie mit steigender Kastenlänge ist eine Konsequenz der Delocalisation.
- Die Delocalisations-Energie ist die Ursache der metallischen Bindung.

4.9 Endlich hohe Wand, evaneszente Felder

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

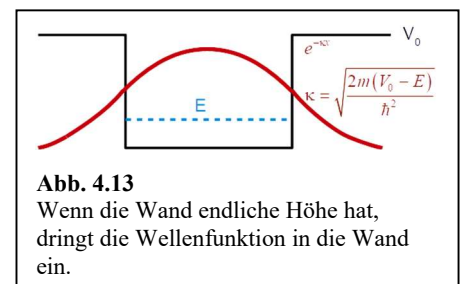


Abb. 4.13
Wenn die Wand endliche Höhe hat, dringt die Wellenfunktion in die Wand ein.

Glg. 4.36

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

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

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 κ 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 ($\exp(\kappa x) \rightarrow 0$ für $x \rightarrow -\infty$) und der negative Wert übrig für die rechte Seite ($\exp(-\kappa x) \rightarrow 0$ für $x \rightarrow +\infty$). Bisweilen schreibt man auch $\psi(x) \propto \exp(-x/\xi)$ statt $\psi(x) \propto \exp(-\kappa x)$. Dann ist $\xi = 1/\kappa$. ξ ist die Eindringtiefe in die Wand. ξ 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. ψ und $d\psi/dx$ müssen beide am Rand des Kastens stetig sein. Dies ist nur für be-

stimmte 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.⁶⁰ Abb. 4.13 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 4.10 zurück, wenn wir den Tunneleffekt besprechen.

Einen exponentiellen Abfall einer Welle hinter einer Grenzfläche kennt man auch aus der Totalreflexion. 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.⁶¹ 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 Totalreflexion. 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“).

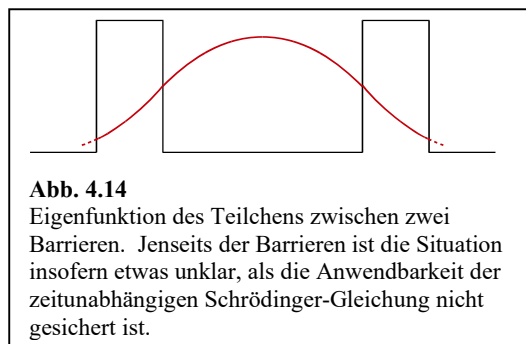
Einen exponentiellen Abfall einer Welle findet man auch in Metallen. Wie immer in der Optik gilt $k^2 = n^2\omega^2/c^2$. Der Parameter n^2 heißt auch ϵ . $\epsilon - 1$ ist proportional zur elektronischen Polarisierbarkeit. In Metallen ist die elektronische Polarisierbarkeit bei optischen Frequenzen negativ, denn die Elektronen schwingen dann gegen das elektrische Feld. Wegen $n^2 < 0$ ist k im Metall imaginär und die optische Welle zerfällt exponentiell.

Merke

- In dem Raum hinter einer endliche hohen Wand dringt die Welle in die Wand ein.
- Ähnliche exponentielle Abfälle kennt man auch aus der Optik. Solche Felder heißen evaneszent.

4.10 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 Dreifach-Mulden-Potential) und man kann erneut die Energie-Eigenfunktionen suchen (Abschnitt 13.1). 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



⁶⁰ Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH: 1997.

⁶¹ Es sei die Algebra kurz berichtet. Für den Wellenvektor gilt $k^2 = n^2\omega^2/c^2$ mit n dem Brechungsindex. Bei Brechung an einer Grenzfläche bleibt die Komponente des Wellenvektors in der Ebene unverändert ($k_x = \text{const} \rightarrow$ Snellius'sches Brechungsgesetz). Im Prisma ist $k_x = n_p\omega/c \sin\theta$ mit n_p dem Brechungsindex der Prismas und θ dem Winkel zu Normalen. Unter der Basis des Prismas gilt dann $k_z = (k^2 - k_x^2)^{1/2} = \omega/c(1 - n_p^2\sin^2\theta)$. Wenn die Klammer negativ wird, ist k_z imaginär und das Feld wird evaneszent.

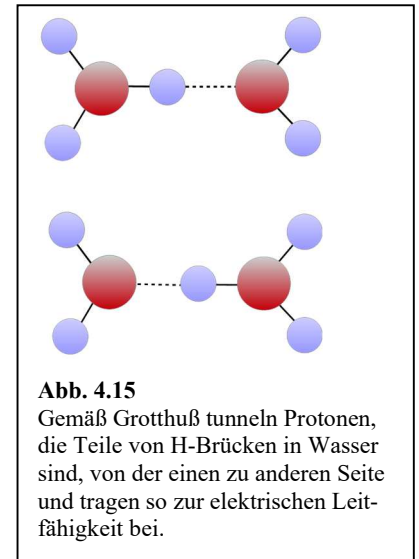
Elektrode hinein. Auch dann ist das weitere Schicksal der Elektronen durchaus unklar, aber sie bilden in der Regel nicht einen neuen Energie-Eigenzustand (Abschnitt 13.4).

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. 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.

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

- Weil Teilchen in eine Wand mit endlicher Höhe eindringen können, können sie die Wand, falls sie dünn genug ist, 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).



4.11 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

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

Glg. 4.37

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: ψ faktorisiert:

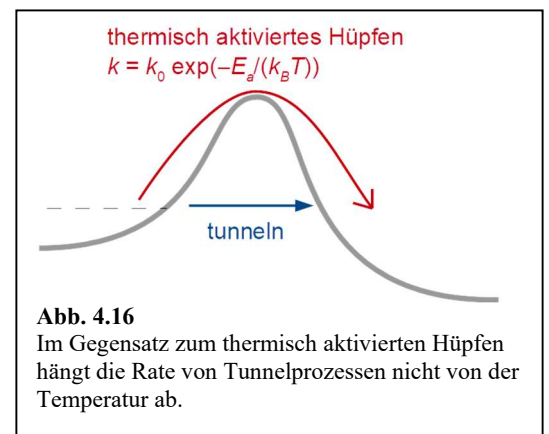
$$\psi(x, y) = X(x)Y(y)$$

Glg. 4.38

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung liefert

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

Glg. 4.39



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. 4.40

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

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

Glg. 4.41

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

Ersetzen von X und Y und x durch y führt zu einer analogen Gleichung für $Y(y)$. Die Gesamt-Energie ist die Summe von E_x und E_y .

Die Faktorisierung führt also zu einer *Separation* der Schrödinger-Gleichung in zwei Gleichungen. Dies vereinfacht das Problem natürlich erheblich. Weitere Beispiele für Separations-Ansätze sind in Kapiteln 4.2 genannt.

Die Lösungen zu Glg. 4.41 kennen wir bereits. Wir schreiten direkt zu dem Produkt ($\psi = XY$) voran:

Glg. 4.42

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

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

Glg. 4.43

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

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 $|12\rangle$) und $n_x = 2, n_y = 1$ (der Zustand $|21\rangle$) entartet.⁶² Wir können diese Funktionen addieren und gelangen zu

⁶² Wir haben mit der Bezeichnung $|12\rangle$ statt ψ_{12} einen Vorgriff auf die Bra-Ket-Schreibweise gemacht, Abschnitt 11.2.

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

Wir könnten sie auch subtrahieren:

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

Abb. 4.17 zeigt oben die Wahrscheinlichkeitsdichten für die beiden Ausgangsfunktionen, unten die Wahrscheinlichkeitsdichten 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. (Wir hatten auch schon in Glg. 4.18 zwei propagierende Wellen mit den Wellenvektoren $+k$ und $-k$ so überlagert, dass nicht nur eine stehende Welle entstand, sondern dass darüber hinaus diese Welle – gemäß Wunsch – ein Sinus war statt einem Cosinus.)

Störungen (externe Felder, benachbarte Moleküle, Abschnitt 15.1) können eine Entartung aufheben, wenn sie eine andere Symmetrie haben als der Ausgangs-Hamilton-Operator.

Merke

- Für den mehrdimensionalen rechteckigen Kasten *faktoriisiert* 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.

4.12 Die Sonderrolle des Grundzustands

Zunächst: Es gibt in der QM meistens einen Grundzustand. Das gilt auch dann, wenn das Potential nach unten unbeschränkt ist, so wie dies beim $1/r$ -Potential der Fall ist.⁶³ Wenn man die Null-Linie der

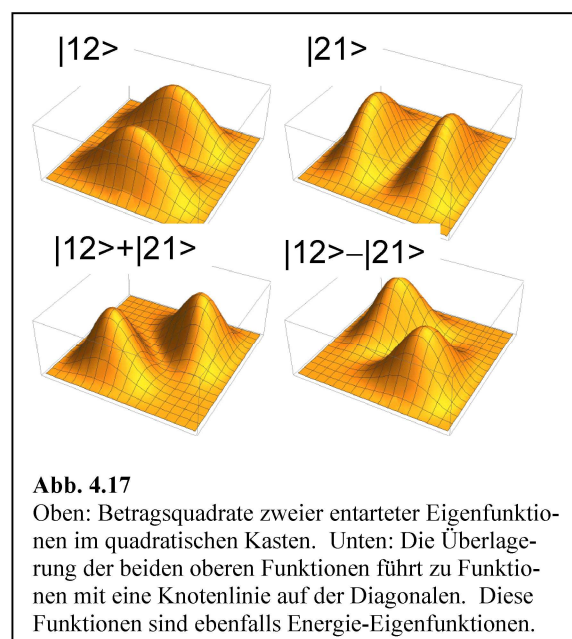


Abb. 4.17

Oben: Betragquadrate zweier entarteter Eigenfunktionen im quadratischen Kasten. Unten: Die Überlagerung der beiden oberen Funktionen führt zu Funktionen mit einer Knotenlinie auf der Diagonalen. Diese Funktionen sind ebenfalls Energie-Eigenfunktionen.

⁶³ So ist es für das $1/r$ -Potential der Coulomb-Wechselwirkung. Für ein $1/r^3$ -Potential wäre es anders.

Es ist instruktiv, den Bohr-Radius ausgehend vom $1/r$ -Potential und der Unschärfe-Relation abzuschätzen. Dazu nehmen wir an $\Delta x \approx r$ und $\Delta p \approx p \approx (2mE_{\text{kin}})^{1/2}$. Die kinetische Energie ist gemäß Virialsatz (Bemerkung am Ende von Abschnitt 3).

$E_{\text{kin}} = -1/2 E_{\text{pot}} = 1/2 e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$. Es folgt: $\hbar/2 \leq \Delta x \Delta p \approx r(2mE_{\text{kin}})^{1/2} \approx r(2m1/2e^2/(4\pi\epsilon_0 r))^{1/2}$. Daraus folgt $r \geq \hbar^2/4 \times 4\pi\epsilon_0/(me^2)$. Die rechte Seite ist bis auf einen Faktor 4 gleich dem Bohr-Radius.

Wenn aber das Potential von der Form A/r^3 wäre, dann wäre $\Delta x \Delta p \approx r(A/r^3)^{1/2} = Ar^{-1/2}$ (statt $\Delta x \Delta p \propto r^{1/2}$). Es gäbe kein minimales r und es gäbe keinen Grundzustand.

Jetzt stellt sich die Frage, ob es einen Grundzustand gibt, weil das Coulomb-Potential $1/r$ -Gestalt hat oder ob im Gegenteil das

Energie-Skala auf die Energie des Grundzustands legt, hat man eine absolute Energie-Skala definiert. In der klassischen Mechanik sind nur Differenzen zwischen Energien messbar. Achtung: Man muss nicht alle Energien auf den Grundzustand beziehen. Oft wird auch das Vakuum-Niveau gewählt (siehe z.B. Glg. 3.15).

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 Ω der Anzahl der Mikrokonformationen, also hier dem Entartungsgrad. Der Grundzustand ist in der QM oft nicht oder fast nicht entartet, auch für größere Systeme.⁶⁴ Dies führt zum 3. Hauptsatz der Thermodynamik. Am absoluten Temperatur-Nullpunkt ist das System im Grundzustand und dessen Entropie ist (nahezu) null.

Die Thermodynamik ist weder auf eine absolute Energie-Skala noch auf eine absolute Entropie-Skala angewiesen. Für spontane Prozesse ist $\Delta G < 0$ mit G der Freien Enthalpie. Es ist $G = U + pV - TS$. Hier spielen nur Differenzen eine Rolle. Absolute Werte von U , V und S sind unerheblich.

Merke

- In der QM gibt es stets einen energetischen Grundzustand. Man kann alle anderen Energien auf diesen Zustand beziehen und gelangt so zu einer absoluten Energie-Skala
- Der Grundzustand ist oft nicht entartet. Wenn dies so ist, ist die Entropie am absoluten Temperatur-Nullpunkt gleich null (3. Hauptsatz der Thermodynamik).

Kasten 4.2: 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 $E_{\text{kin,tot}} = E_{\text{kin,x}} + E_{\text{kin,y}}$.

- Für das 2-Körper-Problem werden wir schreiben $\psi_{\text{tot}}(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_{\text{R}}(\vec{R}) \psi_{\text{r}}(\vec{r})$ mit \vec{R} der Schwerpunkts-Koordinate und \vec{r} der Relativ-Koordinate.
- Wir werden bei der Behandlung des sphärisch-symmetrischen Potentials schreiben $\psi_{\text{tot}}(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$. 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 zeigen, dass Elektronen einen Spin (einen Eigendrehimpuls) haben. Vereinfachend wird man schreiben $\psi_{\text{tot}}(r, s) \approx \psi_{\text{Raum}}(r) \cdot \sigma(s)$. σ wird der Spinanteil sein. Diese Faktorisierung gilt aber nur approximativ. Sie vernachlässigt die Spin-Bahn-Kopplung (Abschnitt 16.3).
- Bei der Behandlung des 2-Teilchen-Problems könnte man versucht sein zu schreiben $\psi_{\text{tot}}(r_1, r_2) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2)$. 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. Probleme sind die Korrelationen (Abschnitt 19.3), die Antisymmetrie (Abschnitt 19.2), und die Verschränkungen (Abschnitt 20.4).
Korrelationen sind auch klassisch dadurch charakterisiert, dass die System-Wahrscheinlichkeiten nicht die Produkte der Einzelwahrscheinlichkeiten sind.

4.13 Gleichförmig bewegte Partikel

Wenn zwei Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 (oder auch ganz allgemein: zwei Funktionen) Lösung einer linearen, homogenen partiellen Differentialgleichung sind, dann sind dies auch die Linearkombination von

Coulomb-Potential $1/r$ -Gestalt haben muss, weil es einen Grundzustand geben muss (oder ob die fundamentalen Sachverhalte noch andere sind).

⁶⁴ Für makroskopische Systeme ist der Grundzustand bisweilen schwach entartet in dem Sinn, dass z.B. eine makroskopische Magnetisierung in verschiedene Raumrichtungen zeigen kann. Wenn man diesen Entartungsgrad durch die Anzahl der Partikel teilt, gelangt man immer noch zu einer sehr kleinen Zahl.

ψ_1 und ψ_2 (also die Funktionen $\alpha\psi_1 + \beta\psi_2$ mit α und β komplexen Zahlen). Beachten Sie aber: Wenn ψ_1 und ψ_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 in einem makroskopisch großen Kasten. 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. 4.33). 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 gegebenen 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 20.7).

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 Amplituden der Wellen wurden als proportional zu $\exp(-n^2/8)$ gewählt (n der Modenindex). 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 proportional zur Wahrscheinlichkeitsdichte 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 ω_1 der Frequenz der niedrigsten Mode. Die Phase zu dieser niedrigsten Mode hat sich kaum verändert, denn 0.7 ist deutlich kleiner als 2π . 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*.⁶⁵ 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. 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 des Seil 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 her laufen. 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 Eigenzustände zum Hamilton-Operator.

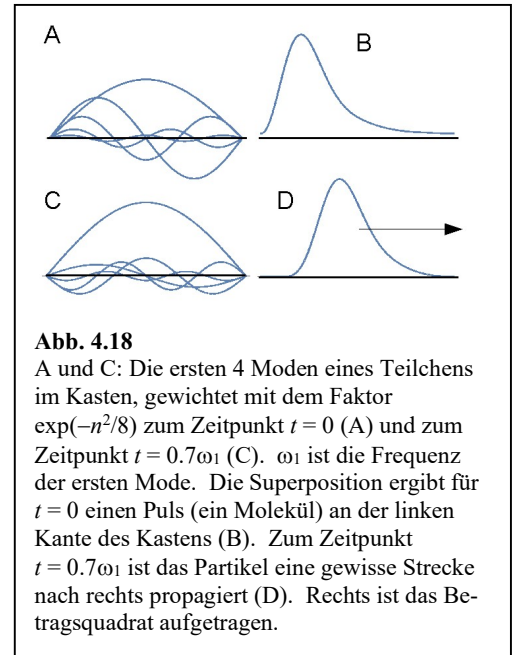


Abb. 4.18
 A und C: Die ersten 4 Moden eines Teilchens im Kasten, gewichtet mit dem Faktor $\exp(-n^2/8)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ (A) und zum Zeitpunkt $t = 0.7\omega_1$ (C). ω_1 ist die Frequenz der ersten Mode. Die Superposition ergibt für $t = 0$ einen Puls (ein Molekül) an der linken Kante des Kastens (B). Zum Zeitpunkt $t = 0.7\omega_1$ ist das Partikel eine gewisse Strecke nach rechts propagiert (D). Rechts ist das Betragsquadrat aufgetragen.

⁶⁵ Diese Kontrolle verschafft man sich über den Prozess der „Modenkopplung“.

5 Zentralpotentiale und Rotation

5.1 Überblick

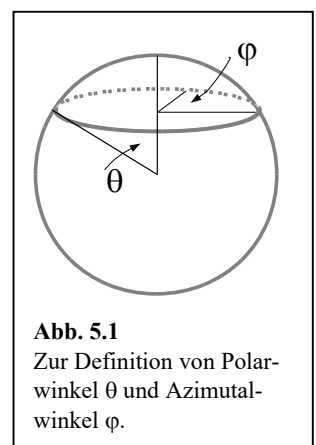
Wir hatten in Abschnitt 4.11 ein 3D Problem anhand eines einfachen Modell-Potentials diskutiert, dem 3D Kasten. (Es war der 2D-Kasten, aber die Übertragung auf 3D ist trivial.) Wichtiger als der 3D Kasten ist für die Physik von Atomen das *sphärisch-symmetrische Zentralpotential*. Das Potential könnte das Coulomb-Potential sein ($V = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$). 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 Radialanteil und einen Winkelanteil. *Der Winkelanteil 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, θ, φ) zu verwenden. Der Polarwinkel θ und der Azimutalwinkel φ 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, hat der Nabla-Quadrat-Operator ($\widehat{\nabla}^2$) eine etwas kompliziertere Form 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 finden (die Kugelfunktionen, Abb. 5.3), und die Energie-Eigenwerte berechnen (Glg. 5.34). Diese Rechnung ist z.B. im Anhang des Lehrbuchs von Wedler vorgeführt. 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 Moleküle⁶⁶). 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 Drehgeschwindigkeit Ω ist. Die QM führt hier aber zu einem anderen Ergebnis als die klassische Mechanik.

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



⁶⁶ Bei gewinkelten Molekülen ist es komplizierter.

klassischen Formalismus ganz einfach auf die QM übertragen. Wir schließen mit einer (leicht verkürzten) Behandlung des Drehimpulses in 3D, welche verschiedene Besonderheiten zutage fördert.

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* μ betrachten. μ ist definiert als

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

Man merkt sich auch gerne

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

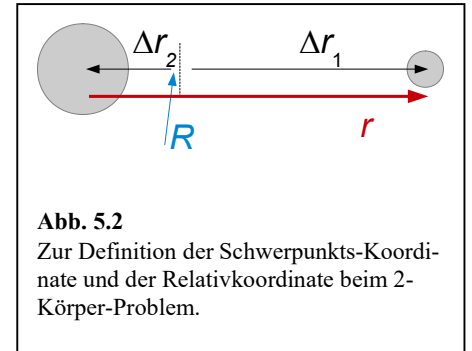
Aufgrund des dritten Newtonschen Axioms (actio = reactio) sind die Kräfte auf Masse 1 und Masse 2 entgegengesetzt und gleich groß. Es gilt $\mathbf{f}_2 = -\mathbf{f}_1$ mit \mathbf{f} der Kraft, die auf die betreffende Masse wirkt. Die Schwerpunkts-Koordinate ist gegeben als

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

Für die zweite Ableitung der Schwerpunkts-Koordinate findet man

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{R}} &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \ddot{\mathbf{r}}_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \ddot{\mathbf{r}}_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\mathbf{f}_1}{m_1} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\mathbf{f}_2}{m_2} = 0 \\ &= \frac{1}{m_1 + m_2} \mathbf{f}_1 - \frac{1}{m_1 + m_2} \mathbf{f}_1 = 0 \end{aligned}$$

Fette Buchstaben stehen für Vektoren. 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.



Glg. 5.1

Glg. 5.2

Glg. 5.3

Glg. 5.4

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 sei dies gezeigt:

Glg. 5.7

$$\begin{aligned} \varepsilon_{kin} &= \frac{1}{2} (v_1 p_1 + v_2 p_2) = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{r}}_1 m_1 \dot{\mathbf{r}}_1 + \dot{\mathbf{r}}_2 m_2 \dot{\mathbf{r}}_2) \\ &= \frac{1}{2} \left(\left(\dot{\mathbf{R}} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) m_1 \left(\dot{\mathbf{R}} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) + \left(\dot{\mathbf{R}} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) m_2 \left(\dot{\mathbf{R}} - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1 + m_2} \right)^2 (m_2^2 m_1 + m_1^2 m_2) \dot{\mathbf{r}}^2 = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{r}}^2 = \frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{r}}^2 \end{aligned}$$

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

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

μ 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, $\tilde{\nu} \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$). Das liegt daran, dass in diesen Fällen die reduzierte Masse ungefähr gleich der Masse des H-Atoms 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:

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

Glg. 5.9

Die Schrödinger-Gleichung wird zu

Glg. 5.10

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

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 die Wellenfunktion des gesamten Wasserstoff-Atoms. Sie bildet ein propagierendes Wellenpaket (Abb. 4.4B). Das H-Atom bewegt sich geradlinig-gleichförmig durch den Raum, denn es wirkt kein Potential.

Solche Wellenfunktionen von ganzen Atomen (die eine Unterstruktur haben) werden uns wieder begegnen, wenn wir Moleküle behandeln. Diese Wellenfunktion wird aber keine ebene Welle sein, denn es wirkt ein nicht-triviales Potential. Es wird eine gewisse Herausforderung sein, das Potential zu errechnen, welches man der Koordinate R zuordnen darf. Dies wird uns zur Born-Oppenheimer-Näherung führen (Abschnitt 6.1).

Merke

- 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 $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$.

- 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:

$$p = mv$$

Glg. 5.13

$$E_{\text{trans}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

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

Glg. 5.14

$$L = I\Omega \quad a)$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I\Omega^2 = \frac{L^2}{2I} \quad b)$$

Ω ist die Drehgeschwindigkeit, 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 Massenschwerpunkt).

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 Proton-Elektron-System besteht die Rotationen um die Achse zwischen

Proton und Elektron aus Spins (Abschnitt 16). 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 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

$$I = \mu r^2$$

μ ist die reduziert Masse, r ist der Atomabstand. Der Beweis sei 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 $I = \mu r^2$.

5.4 Der lineare starre Rotator

Wir verwenden für Rechnungen zum Zentral-Potential Symmetrie-angepasste Koordinaten, nämlich die Kugel-Koordinaten r , θ und φ . r ist Abstand vom Zentrum, θ (der Polarwinkel, $0 \leq \theta \leq \pi$) ist der Winkel zum Nordpol, und φ ist der Längengrad (der Azimutalwinkel, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, Abb. 5.1). Es handelt sich um ein krummliniges Koordinatensystem. Deshalb nimmt der ∇^2 -Operator eine etwas kompliziertere 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 in Kasten 5.1 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.

Mit diesem ∇^2 -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 Radialanteil und der Winkelanteil. Wir setzen ein, teilen durch RY , multiplizieren mit μr^2 , 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, eben der „Separations-Konstante“. Wir geben der Separations-Konstante den Namen $\hbar^2 l(l+1)$. Es wird sich später zeigen, dass l ganzzahlig und größer oder gleich null ist. 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 ist der L^2 -Operator. $L^2 = (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2)$ ist das Betragsquadrat 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, teilen durch $\Theta\Phi$, multiplizieren mit $\sin^2\theta$ und ordnen 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 $|m| \leq l$. Für den Azimutal-Anteil ergibt sich

Glg. 5.26

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = m^2 \hbar^2 \Phi$$

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. Es gibt auch einen L_z -Operator, gegeben als

Kasten 5.1 Umrechnung von kartesischen Koordinaten auf Polarkoordinaten für den L_z -Operator
 In kartesischen Koordinaten ist der Operator zur z -Komponente des Drehimpulses gegeben als

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

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

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

Die Umrechnung wird im Folgenden gezeigt. Es gilt

$$x = r \cos \varphi, \quad y = r \sin \varphi$$

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

Für die Ableitungen gilt gemäß Kettenregel

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

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

Einsetzen führt zu

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

Glg. 5.27

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

Wie es zu diesem Operator kommt, wird in Kasten 5.1 erklärt.

Für die Lösung von Glg. 5.26 versuchen wir den Ansatz

Glg. 5.28

$$\Phi_m(\varphi) = \Phi_0 \exp(im\varphi)$$

Die Probe sei eine Übung. Zeigen Sie weiterhin, dass für die Normierungskonstante gilt $\Phi_0 = (2\pi)^{-1/2}$.

m ist eine bisher nicht näher bestimmte Konstante. m muss eine ganze Zahl sein, wenn die Wellenfunktion eindeutig ist.⁶⁷ Wir verlangen:

Glg. 5.29

$$\Phi_m(\varphi + 2\pi) = \Phi_m(\varphi)$$

$$\exp(im(\varphi + 2\pi)) = \exp(im\varphi) \exp(im2\pi) = \exp(im\varphi)$$

⁶⁷ Die Forderung nach Eindeutigkeit klingt plausibel. Spins jedoch (mit $s = \pm 1/2$) muss man um 720° drehen, bis man den Ursprungs-Zustand zurückerhält. Das ist nicht schnell erklärt.

Der Faktor $\exp(im2\pi)$ ist genau dann gleich 1, wenn m eine ganze Zahl ist. m wird damit zu einer Quantenzahl, der sogenannten „magnetischen Quantenzahl“ (in der Molekülphysik: die „z-Komponente des Drehimpulses“, J_z).

Wir kommen jetzt zum Polar-Anteil. Mit der Separationskonstante $\hbar^2 m^2$ ergibt sich aus Glg. 5.25 die Relation

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

Glg. 5.30

Die Lösungen der Gleichungen Glg. 5.26 und Glg. 5.30 sind die Kugelfunktionen, dargestellt in Abb. 5.3

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm, norm} P_{lm}(\cos \theta) \exp(im\varphi)$$

Glg. 5.31

$Y_{lm, norm}$ ist eine Normierungskonstante. P_{lm} sind die „zugeordneten Legendre-Polynome“. Nähere Angaben und auch eine Herleitung finden sich in dem Lehrbuch von Wedler. Es seien einige von ihnen angegeben:

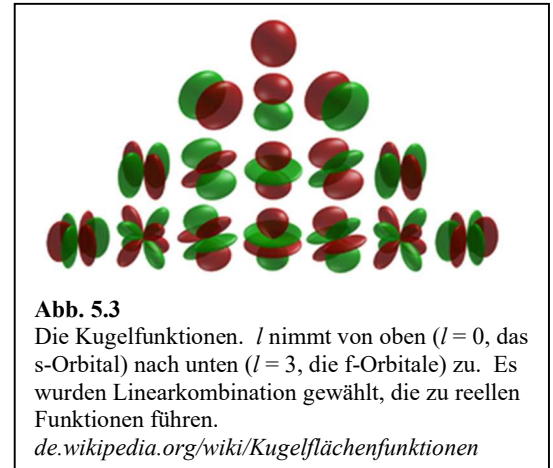


Abb. 5.3
Die Kugelfunktionen. l nimmt von oben ($l = 0$, das s-Orbital) nach unten ($l = 3$, die f-Orbitale) zu. Es wurden Linearkombination gewählt, die zu reellen Funktionen führen.
de.wikipedia.org/wiki/Kugelflächenfunktionen

Glg. 5.32

$$P_{00} = 1$$

$$P_{10} = \cos \theta, \quad P_{1,-1} = \frac{1}{2} \sqrt{1 - \cos^2 \theta} = \frac{1}{2} \sin \theta, \quad P_{1,+1} = -\sqrt{1 - \cos^2 \theta} = -\sin \theta$$

$$P_{20} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Aus Glg. 5.32 ist nicht ersichtlich, warum man die p-Orbitale als Hanteln darstellen kann, so wie in Abb. 5.3 geschehen. Die Hanteln erhält man, wenn die Kugelfunktionen zu $l = 1$ geeignet linear kombiniert (Kasten 5.2).

Kasten 5.2 Darstellung des p_x -Orbitals als Hantel

Um aus den Y_{lm} zu $l = 1$ und $m = -1, 0, +1$ eine Hantel entlang x (also die Hantel zum p_x -Orbital) zu erhalten, muss man sie linear kombinieren:

$$\begin{aligned} p_x(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2} (2P_{1,1}(\cos \theta) \exp(i\varphi) - P_{1,-1}(\cos \theta) \exp(-i\varphi)) = \\ &= \frac{1}{2} (\sin \theta \exp(i\varphi) + \sin \theta \exp(-i\varphi)) = \sin \theta \frac{1}{2} (\exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi)) \\ &= \sin \theta \cos \varphi \end{aligned}$$

Über die Normierung sind wir hinweggegangen.

Die Kugelfunktionen sind Eigenfunktion zu \hat{L}_z und \hat{L}^2 , nicht aber zu \hat{L}_x und \hat{L}_y (Kasten 5.3). 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 $l(l+1)$ ist das „quantenmechanische 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 -Achse und der y -Achse

gibt, auch wenn diese Drehimpuls-Komponenten nicht zeitlich konstant sind und nicht simultan mit L_z gemessen werden können (Kasten 5.3).

Kasten 5.3 Es gibt keine Funktionen von θ und φ , die simultan Eigenfunktion \hat{L}_x , \hat{L}_y und \hat{L}_z wären. Es gibt auch die Operatoren \hat{L}_x und \hat{L}_y . Diese sind

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

Wenn aber eine Funktion von θ und φ Eigenfunktion zu \hat{L}_z ist, ist sie nicht gleichzeitig Eigenfunktion zu \hat{L}_x oder \hat{L}_y . Messungen von L_x und L_y führen nicht zu einem festen Messwert. Die Messwerte sind verteilt und das einzelne Messergebnis ist zufallsgesteuert (Abschnitt 11.2). Nur der Mittelwert aus vielen Messungen ist vorhersagbar.

Folgend Glg. 5.23 ergibt sich für den Hamilton-Operator des Winkelanteils

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

Glg. 5.33

Im Hamilton-Operator kommt nur der \hat{L}^2 -Operator (multipliziert mit $1/(2I)$) 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. Deshalb gibt es insgesamt 6 p-Orbitale.

Folgend Glg. 5.33 sind die Energie-Eigenwerte der Rotation, E_l , gegeben als

Glg. 5.34

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

Für Moleküle schreibt man

Glg. 5.435

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

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

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

Glg. 5.36

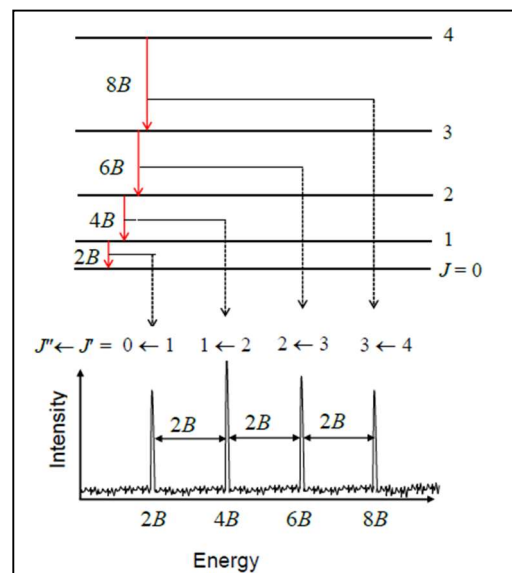


Abb. 5.4

Termschema des linearen starren Rotators und sein Spektrum.

en.wikipedia.org/wiki/Rotational_spectroscopy

Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Energieniveaus ist:

Glg. 5.37

$$\begin{aligned} hc\tilde{\nu} = h\nu = E_J - E_{J-1} &= hcB(J(J+1) - (J-1)J) \\ &= hcB(J^2 + J - J^2 + J) = hc 2BJ \end{aligned}$$

Die Auswahlregel für den linearen starren Rotator ist

Glg. 5.38

$$\Delta J = \pm 1$$

(In der Atomphysik ist sie $\Delta l = \pm 1$.) Mit dem Termschema und der Auswahlregel wird aus dem Rotationspektrum der in Abb. 5.4 dargestellte Lattenzaun. Der Abstand zwischen zwei Linien ist $2B$.

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 dem Buch von Haken und Wolf wiedergegeben.⁶⁸ Abb. 5.5 zeigt ein Absorptions-Spektrum von Wasser im Mikrowellenbereich. In diesem Spektralbereich sieht man vor allem Rotationsübergänge. Die Theorie ist so kompliziert, dass es keine analytischen Formeln für die Lage der Linien gibt. Erschwerend kommt hinzu, dass Wasserdampf auch Cluster von mehreren Wassermolekülen enthält.

Merke

- Im Zentralpotential faktorisiert die Wellenfunktion in einen Radialanteil und einen Winkelanteil.
- Die Schrödinger-Gleichung separiert ebenfalls in einen Radialanteil und einen Winkelanteil. Der Winkelanteil enthält die Rotations-Energie.
- Der Winkelanteil separiert erneut in einen Polar-Anteil und einen Azimutal-Anteil.
- Die Eigenfunktionen zum L_z -Operator sind die Funktionen $\exp(im\varphi)$. 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 .
- Der Eigenwert zum L^2 -Operator ist das quantenmechanische Quadrat, $\hbar^2 l(l+1)$ (oder auch $\hbar^2 J(J+1)$).
- Nur der L^2 -Operator geht in den Hamilton-Operator ein. Dies führt zur m -Entartung (J_z -Entartung).
- Die Energie-Eigenwerte des starren linearen Rotators sind $hcBJ(J+1)$ mit $B = h/(8\pi^2cI)$ der Rotationskonstante.
- Die Auswahlregel ist $\Delta J = \pm 1$
- Die Spektren bilden einen Lattenzaun aus äquidistanten Linien mit dem Abstand $\Delta\tilde{\nu} = 2B$.

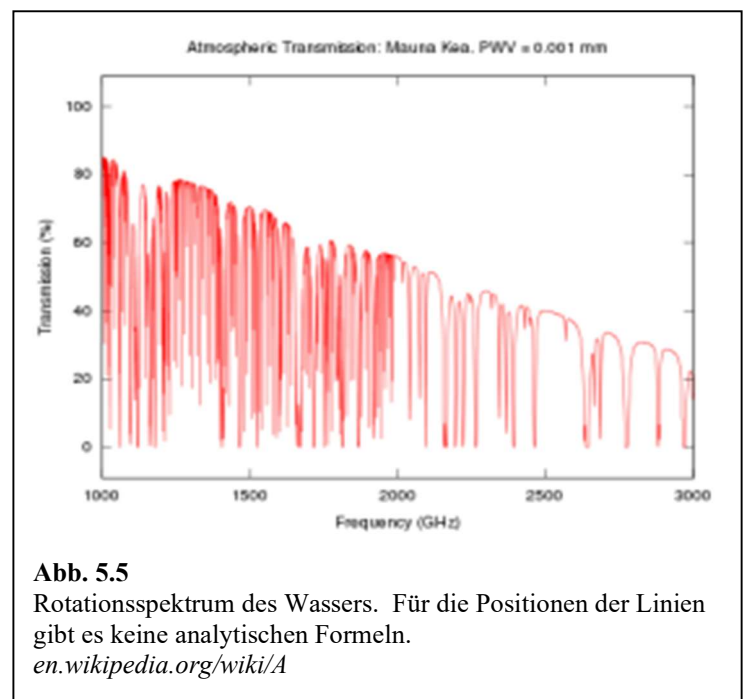
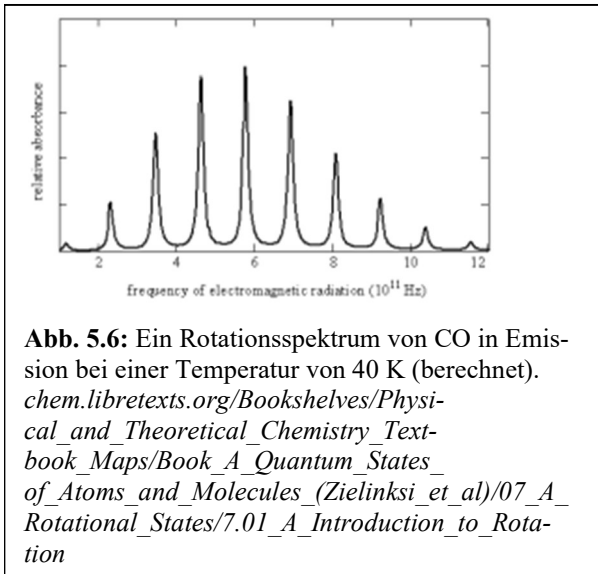


Abb. 5.5
Rotationspektrum des Wassers. Für die Positionen der Linien gibt es keine analytischen Formeln.
en.wikipedia.org/wiki/A

⁶⁸ Haken, H.; Wolf, H. C., *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry: Introduction to Experiments and Theory*. Springer: 2010.

5.5 Exkurs: Rotationsspektroskopie und die CO-Rotationstemperatur in der Astronomie

Die reinen Rotationsspektren sieht man im Mikrowellenbereich. Rotationspektren sieht man nur in Gasen, denn nur dort können die Moleküle frei rotieren. In kondensierter Materie sieht man breite Banden, die empirisch ausgewertet werden. Diese Form der Spektroskopie heißt auch „Terahertz-Spektroskopie“. Ein THz entspricht einer Wellenlänge von $\lambda = 300 \text{ nm}$. Die Body-Scanner an den Flughäfen sind THz-Scanner.



Rotationsspektren werden in der Astronomie vielfach ausgewertet. So werden die Moleküle im Welt- raum nachgewiesen. Weiterhin ist das CO Molekül eine gutes Thermometer. Abb. 5.6 zeigt ein Emis- sionsspektrum von CO im Mikrowellenbereich bei einer Temperatur von 40 K.⁶⁹ Die Linien werden von Rotationsübergängen hervorgerufen. Dieses Spektrum wurde berechnet, nicht gemessen.⁷⁰ Die Autoren wählten 40 K als die Temperatur, weil solche Spektren zur Temperatur-Bestimmung in Molekülwolken dienen. Der Staub in diesen Wolken ist etwa 50 K warm und das Gas ist oft ähnlich warm. Wie in Ab- schnitt 5.4 diskutiert, ergibt sich Einhüllende der Linien Abb. 5.6 vor allem aus den Besetzungsverhältnis- sen. Eine Linie ist dann kräftig, wenn der Ausgangszustand gut besetzt ist. Boltzmann folgend, gilt für die Besetzungszahlen

Glg. 5.39

$$n_J \propto (2J + 1) \exp\left(\frac{-hcB J(J + 1)}{k_B T}\right)$$

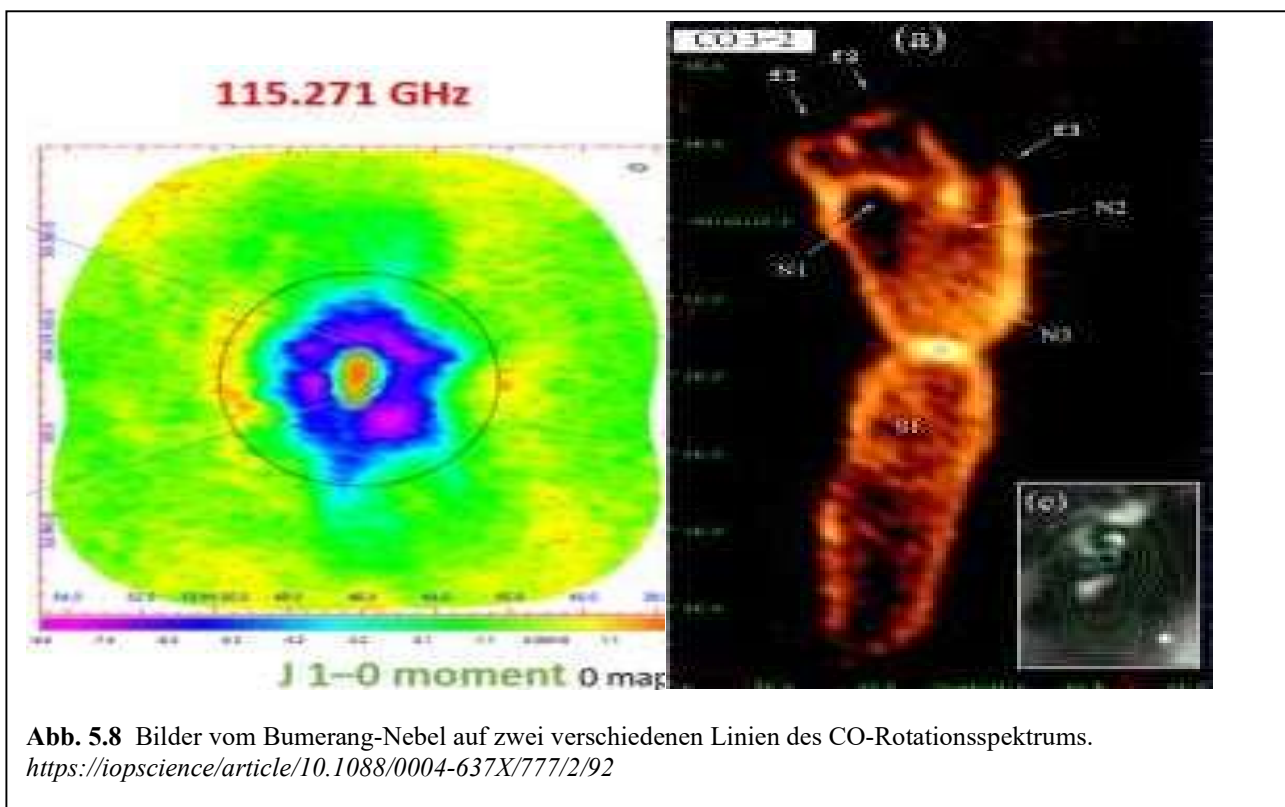
$2J+1$ ist der Entartungsfaktor. Bei kleinen J dominiert der Entartungsfaktor, bei großen J dominiert der Boltzmann-Faktor. Aus der Lage des Maximums der Einhüllenden kann man auf die Temperatur schließen.

⁶⁹ Rotationsspektren beobachtet man nur, wenn das betreffende Molekül einen permanenten Dipol darstellt. Dies ist eine Aus- wahlregel ähnlich der Regel, dass das Dipolmoment eines Moleküls sich während der Schwingung ändern muss, damit die Li- nie im IR-Absorptionsspektrum erscheint. CO ist ein elektrischer Dipol. (Das wesentlich häufigere H₂-Molekül ist es nicht.)

⁷⁰ Ein gemessenes Spektrum sollte ein Spektrum aus der Astronomie sein, denn dort wird das CO-Rotationsspektrum häufig ausge- wertet. Dort sind aber alle Linien in komplizierte Weise vom Doppler-Effekt betroffen (betroffen von der Geschwindigkeit des Mediums entlang der Sichtlinie, bzw. der Verteilung dieser Geschwindigkeiten). Sie werden deshalb hier nicht gezeigt.

Abb. 5.7 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 11.1). Weil die Phaseninformation vorhanden ist, kann man die Signale digital auf dem Computer zur Interferenz bringen. Durch Zusammenschalten mehrerer Radioteleskope kann man eine Pupille mit einem effektiven Durchmesser von vielen Kilometern erzeugen. Das steigert die Winkelauflösung. Warum ist die Auflösung in Abb. 5.8 rechts besser als links?

Abb. 5.8 zeigt den Bumerang-Nebel bei 115 GHz ($1 \rightarrow 0$) und 345 GHz ($3 \rightarrow 2$). Der Außenbereich ist bei 345 GHz weitgehend unsichtbar. Der Außenbereich ist so kalt, dass der Zustand zu $J = 3$ so gut wie nicht mehr besetzt ist. Deshalb ist die $J_{3 \rightarrow 2}$ Linie sehr schwach. 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 Kühlschranks. 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.



6 Der harmonischer Oszillator

Auf die Behandlung des Winkelanteils der Wellenfunktion folgt die Behandlung des Radialanteils. Dabei ergeben sich große Unterschiede zwischen dem H-Atom und den zweiatomigen Molekülen. Die Behandlung des H-Atoms wird zurückgestellt zu Abschnitt 9.

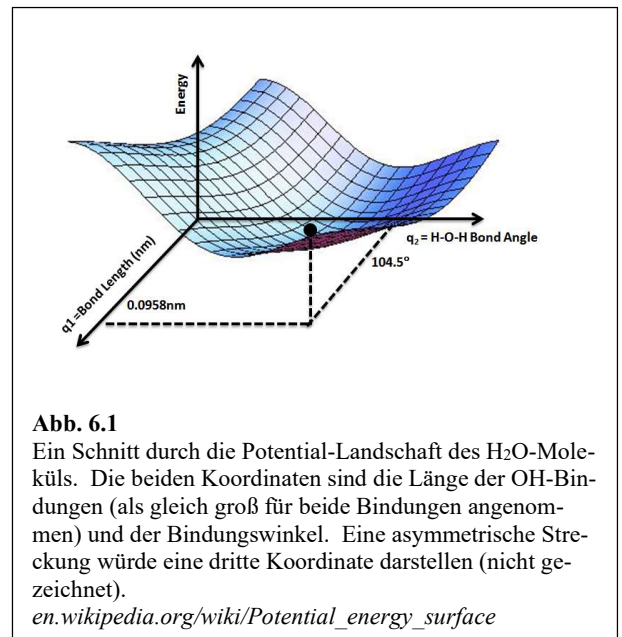
Bei der Behandlung der Moleküle muss man sich zunächst klarmachen, dass es Wellenfunktionen nicht nur für Elektronen oder Protonen gibt, sondern auch für ganze Atome, also für Partikel, die ihrerseits andere Partikel enthalten. Dieser Atom-Wellenfunktion sind wir begegnet, als in Abschnitt 5.2 die reduzierte 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. In Abschnitt 5.2 war $\psi_R(R)$ ein geradlinig-gleichförmig propagierendes Wellenpaket, denn auf das H-Atom als Ganzes wirkte keine Kraft. Das ist im Folgenden anders.

6.1 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 Radialanteil 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 etwa 10^{15} Hz). Die Zeitskalen sind Femtosekunden für die Elektronen und Pikosekunden für die Kerne.⁷¹

Der Born-Oppenheimer-Approximation folgend, hält man für die Berechnung der elektronischen Wellenfunktionen die Kernpositionen bei bestimmten Werten fest. Man bestimmt für diese Kernpositionen die Orbitale und die elektronischen Energien. 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. 6.1 gezeigt. Auch das Morse-Potential (Abb. 6.2) 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



⁷¹ Ein gewisses Problem sind dabei bisweilen die Protonen. Diese bewegen sich schnell und können tunneln.

durch eine Parabel. Für diesen Fall (für den harmonischen Oszillator) ist die Schrödinger-Gleichung analytisch lösbar. Die Orbitale sind in Abb. 4.12 gezeigt.

Bisweilen rechnet man auf der Ebene der Kernbewegung aber auch klassisch weiter. Man leitet aus den Potentialen die zugeordneten Kräfte ab ($F = -dV/dr$) 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. Das Morse-Potential (Abb. 6.2) ist für solche Rechnungen nicht realistisch genug.

Merke

- Weil Kerne sich langsamer bewegen als Elektronen, kann man die Kern-Positionen für die Berechnung der elektronischen Wellenfunktionen konstant halten und so die elektronische Energien zu diesen Kernpositionen errechnen.
- Wiederholung dieser Rechnung für verschiedene Kernpositionen führt zu der Potential-Landschaft („potential energy surface“), in der sich die Kerne bewegen.

6.2 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. 6.2 skizziert ein typisches Potential, das sogenannte Morse-Potential. Dieses Potential wendet man auch auf einzelne Bindungen in größeren Molekülen an. Das Morse-Potential ist gegeben als

$$V = hcD_e \left(1 - \exp(-a(r - r_e)) \right)^2$$

Glg. 6.1

D_e ist die Tiefe des Potentialtopfes (in Einheiten von Wellenzahlen, deshalb der Vorfaktor hc), r_e ist Abstand beim Minimum des Potentials und a^{-1} ist 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 Potentials 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 Nanometern 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 Austauschwechselwirkung (Abschnitt 17). Dazwischen liegt das bekannte Minimum. r_e heißt auch „Gleichgewichtsabstand“, weil bei diesem Abstand die Attraktion und die Repulsion ein Kräfte-Gleichgewicht herstellen (ein *Kräfte*-Gleichgewicht, kein thermodynamisches Gleichgewicht).

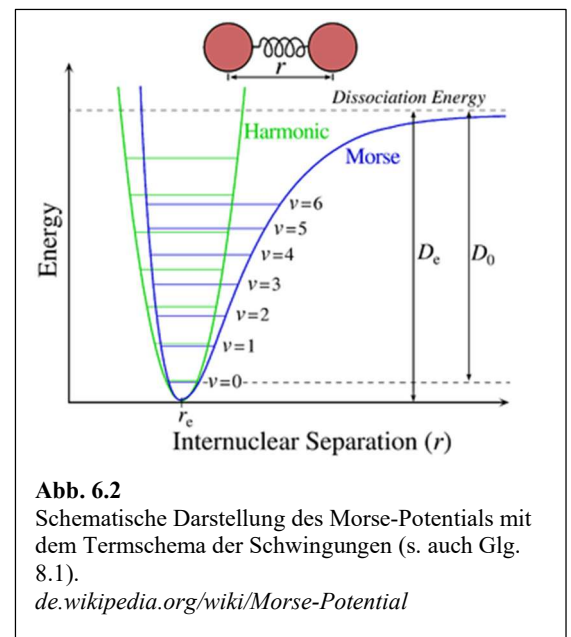


Abb. 6.2

Schematische Darstellung des Morse-Potentials mit dem Termschema der Schwingungen (s. auch Glg. 8.1).

de.wikipedia.org/wiki/Morse-Potential

Die grüne Parabel in Abb. 6.2 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. 6.2

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

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

Glg. 6.3

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

v ist die Schwingungsquantenzahl.⁷² ω_0 ist dieselbe Resonanzfrequenz, welche sich auch aus der klassischen Behandlung ergibt. Es gilt:

Glg. 6.4

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

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 \times Beschleunigung, die letztere gegeben als $d^2r/dt^2 = \ddot{r}$) und findet, dass die Funktion $x_0 \cos(\omega_0 t)$ mit ω_0 aus Glg. 6.4 die Differentialgleichung $m\ddot{r} = -kr$ löst.

Die Eigenfunktionen sind (Abb. 4.12)

Glg. 6.5

$$\psi_v(x) = \psi_{v,nomr} H_v(x) \exp\left(-\frac{1}{2}x^2\right), \quad x = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}(r-r_e)$$

H_v sind die Hermite'schen Polynome. Die ersten drei Hermite'schen Polynome sind $H_0 = 1$, $H_1 = x$ und $H_2 = 4x^2 - 2$. Weitere Einzelheiten sind in Wikipedia angegeben. Eine Herleitung findet sich in dem Lehrbuch von 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 Δx aus $\rho = |\psi|^2$ berechnet, nicht aus ψ .

Die Auswahlregel⁷³ für die elektrischen Dipol-Übergänge lautet

Glg. 6.6

$$\Delta v = \pm 1$$

⁷² 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.

⁷³ Mit den Auswahlregeln greifen wir vor auf Abschnitt 13.4. Es sind längst nicht alle Paare von Energie-Niveaus durch zugeordnete Spektrallinien verbunden.

Übungsaufgabe: Zeigen Sie ausgehend von Glg. 14.3, dass das Übergangs-Dipolmoment für den Übergang von $v = 0$ zu $v = 2$ verschwindet.

Diese Auswahlregel gilt nicht für die vibronischen Übergänge (ein Beispiel in Abb. 4.10). Für kleine Moleküle (wie z.B. das Iod-Molekül) oder hinreichend starre Moleküle (wie das Anthracen-Molekül), sieht man im vibronischen Spektrum einen Lattenzaun, der von den Schwingungsniveaus hervorgerufen wird.

Merke

- Das Termschema des harmonischen Oszillators besteht aus äquidistanten Linien mit dem Abstand $\hbar\omega_0$.
- Die Frequenz ω_0 entspricht der klassischen Schwingungsfrequenz. Sie ist gegeben als $\omega_0 = (k/\mu)^{1/2}$.
- Die Auswahlregel für den harmonischen Oszillator ist $\Delta v = \pm 1$.

6.3 Die Nullpunkts-Energie

Für viele praktische Zwecke könnte man den Term $(v + 1/2)$ in Glg. 6.3 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 beide Energien relativ zum dissoziierten Zustand (bei $r = \infty$) gemessen. Das Minimum der Potentialkurve (errechnet unter Ausnutzung der Born-Oppenheimer-Approximation) hat für H_2 und D_2 denselben Wert. Ganz allgemein: Aufgrund der Nullpunkts-Energie ist die Dissoziations-Energie D_0 verschieden von der Tiefe des Potential-Minimums D_e (Abb. 6.2).
- 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 Wahrscheinlichkeitsdichte der Atome mit Streuexperimenten vermessen. Eine besonders eindruckliche 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.

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 \AA [74]. 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 3.8). Deshalb hat deuteriertes Polystyrol eine etwas höhere Polarisierbarkeit als protoniertes Polystyrol.

⁷⁴ 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

Dies führt zu zwei leicht verschiedenen Hildebrand-Parametern⁷⁵ und – bei genügend hohen Molekulargewichten – zur Entmischung von protoniertem und deuteriertem Polystyrol.

Merke

- Die Grundzustands-Energie im Morse-Potential (und im Potential 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 manche Isotopen-Effekten zurück.

6.4 *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:

Glg. 6.7

$$V = \sum_{i,j} V_{ij} x_i x_j$$

Beachten Sie: Es treten Mischterme auf. Man schreibt Glg. 6.7 gerne in Matrix-Form

Glg. 6.8

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

Diese Matrix heißt auch „Hess-Matrix“. Wegen $x_1 x_2 = x_2 x_1$ ist die Hess-Matrix symmetrisch ($V_{12} = V_{21}$) und deshalb diagonalisierbar.⁷⁶ Wir können aus den Koordinaten $\{x_1, \dots, x_N\}$ durch Linearkombination neue Koordinaten $\{\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_N\}$ bilden, für die gilt

Glg. 6.9

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

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. Die Schwingung involviert mehrere Atome. Für diese Kräfte gilt

Glg. 6.10

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

⁷⁵ Etwas verkürzt: Zwei Stoffe sind gut mischbar, wenn ihre Hildebrand-Parameter ähnlich sind. Der Hildebrand-Parameter ist mit der inneren Kohäsion eines Materials verknüpft.

⁷⁶ Eine Matrix ist diagonalisierbar, wenn es eine orthogonale Basis gibt, deren Vektoren alle Eigenvektoren sind. Die Matrizen im Hilbert-Raum, die den Operatoren der QM entsprechen, sind auch diagonalisierbar in diesem Sinn (Abschnitt 12).

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

Glg. 6.11

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

Die Masse wurde mit einer Tilde versehen, weil es sich ebenfalls um eine effektive Masse handelt.

Da wir Normalkoordinaten verwendet haben, zerfällt das Gleichungssystem in N unabhängige Schwingungsgleichungen. Zu jeder Schwingung kann man die Bewegung schreiben als

Glg. 6.12

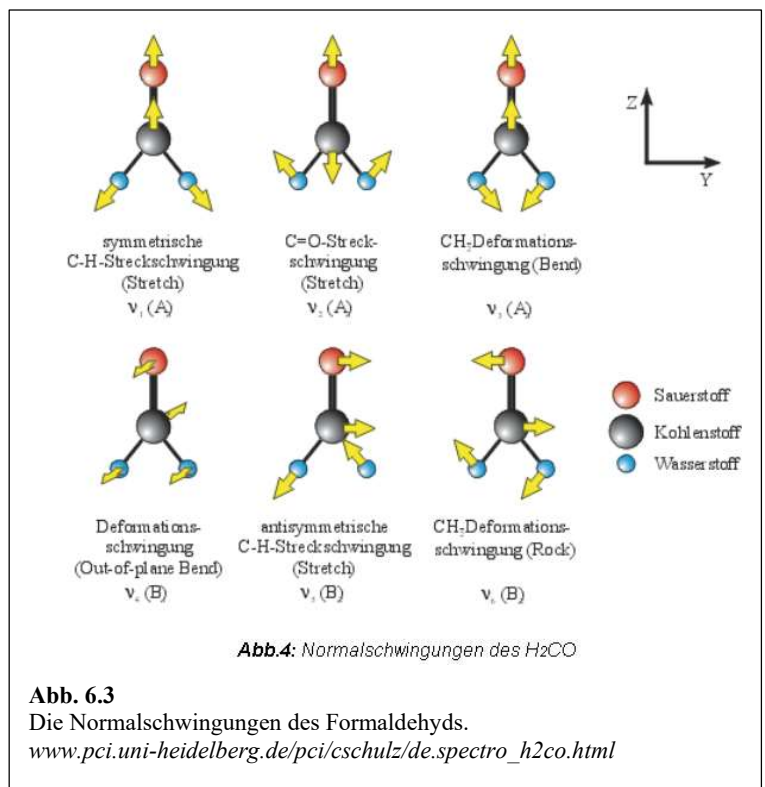
$$\tilde{x}_i(t) = \tilde{x}_{i,0} \exp(-i\omega_i t), \quad \omega_i = \sqrt{\frac{\tilde{\kappa}_{ii}}{\tilde{m}_i}}$$

Durch Transformation auf Normalkoordinaten erhalten wir die „Normalschwingungen“. Abb. 6.3 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 , $\tilde{\kappa}_{ii}$ und \tilde{m}_i aus einer Koordinatentransformation hervorgehen. Die Normalschwingungen sind „Moden“ in dem Sinne, dass die Zeitabhängigkeit aller Positionen von der Form $\exp(-i\omega t)$ ist (Abschnitt 2.2).

Bei der Bestimmung der Normalkoordinaten werden bisweilen Symmetrie-Argumente genutzt, die über den Rahmen dieses Skripts hinausgehen. Es kommt die sogenannte „Darstellungstheorie der Symmetriegruppen“ zur Anwendung. Aus diesem Formalismus leiten sich Bezeichnungen für bestimmte Moden ab. Die einfacheren Moden haben sprechende Namen (Streck-Schwingungen, Biege-Schwingungen, scissor mode, wagging mode, rocking mode...). 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) sind „ A_{1g} “, „ B_2 “ oder „ E_g “. Auch bei komplizierten Molekülorbitalen wird dieser Symmetrie-basierte Formalismus bisweilen angewandt. Die Orbitale werden dann auch so benannt.

Merke

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



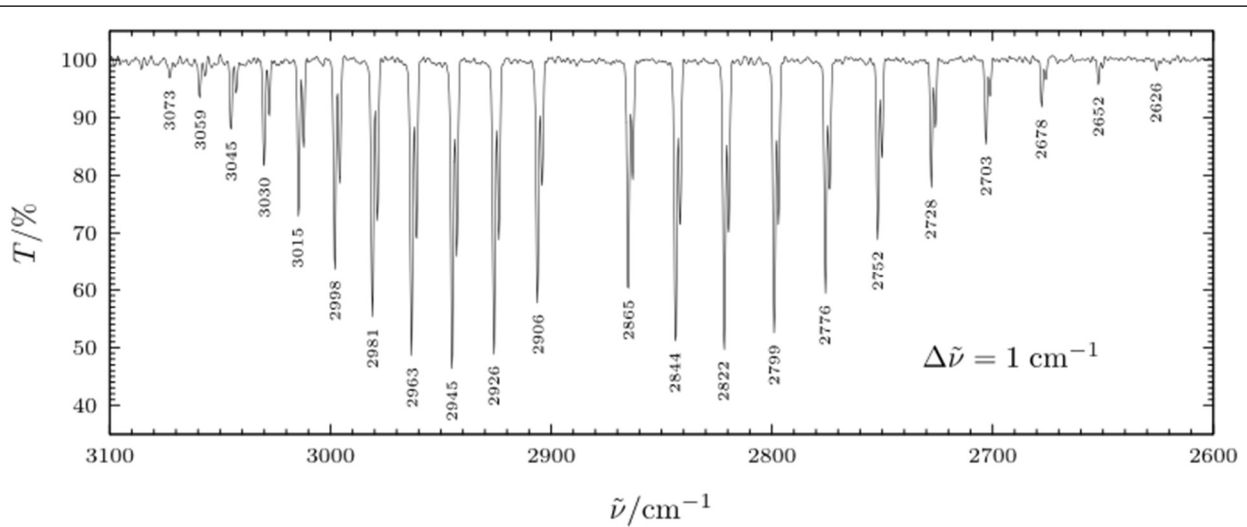


Abb. 7.2

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 eingegangen.

de.wikipedia.org/wiki/Infrarotspektroskopie

7 Rotations-Schwingungs-Spektren

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. 5.5 zeigt zur Illustration das Rotationsspektrum des Wassers (das Rotationsspektrum, nicht das Rotations-Schwingungs-Spektrum). Achtung: In der IR-Spektroskopie an kondensierter Materie sieht man keine Rotations-Schwingungs-Spektren, denn die Moleküle können nicht frei rotieren. Jeder Schwingung entspricht dort eine einzelne – leicht verbreiterte – Linie.

Es zeigt sich, dass man die Rotation auch anhand der kombinierten Anregung gemeinsam mit Schwingungen studieren kann. Das ist der Inhalt des folgenden Abschnitts. Abb. 7.1 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 Schwingungsrichtung 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 lauten $\Delta v = \pm 1$ 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 Rotationsachse nicht senkrecht auf dem Übergangsdipolmoment der Schwingung steht. Für lineare Moleküle stehen die Schwingungs-Richtung und die Rotations-Achse stets senkrecht zueinander.

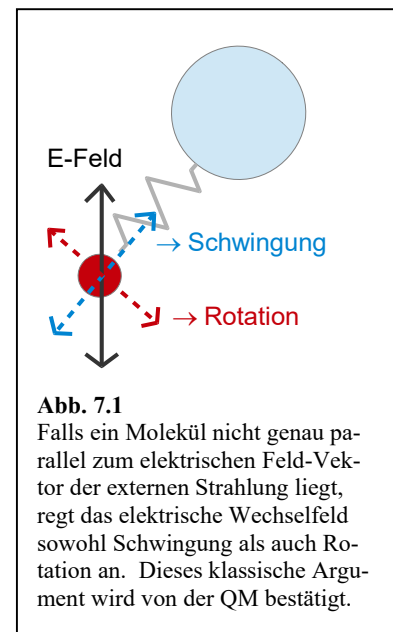


Abb. 7.1

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.

Dies Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ führt zu der charakteristischen Gestalt des Rotations-Schwingungs-Spektrums wie in Abb. 7.2 gezeigt.⁷⁷ Man sieht zwei Zweige (den „P-Zweig“ und den „R-Zweig“), bestehend aus nahezu äquidistanten Linien. Für den P-Zweig ist die Wellenzahl etwas kleiner als die Wellenzahl des reinen Schwingungsübergangs. Für diesen Zweig ist $\Delta J = -1$. Für den R-Zweig ist es umgekehrt. (Achtung: Die *Linien* sind nahezu 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:

Glg. 7.1

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

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. 7.2

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

Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Energieniveaus ist:

Glg. 7.3

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

Dieses Argument ist in Abb. 7.3 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 $2B$. Für H^{35}Cl hat B den Wert 10.593 cm^{-1} .

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

Glg. 7.4

$$I = \mu r^2$$

⁷⁷ www.phys.ufl.edu/courses/phy4803L/group_III/infra_red/irspec.pdf

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

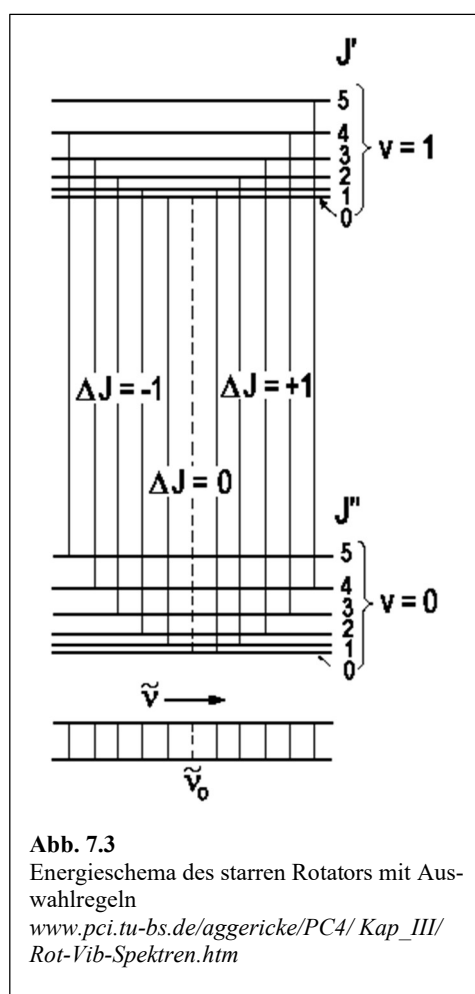
In Abb. 7.2 erscheint jede Linie als Dublett. Dies ist ein *Isotopen-Effekt*. Chlor liegt in den beiden Isotopen ^{35}Cl (75.77 %) und ^{37}Cl (24.23 %) vor. Die reduzierten Massen der Moleküle H^{35}Cl und H^{37}Cl sind leicht verschieden und deshalb sind es auch die Wellenzahlen der IR-Absorption.

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 ⁷⁸. 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). 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 (siehe auch Abschnitt 13). 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.

Die Stärke von Absorptionslinien im Allgemeinen wird in Abschnitt 14 besprochen. Hier wird kurz auf die Gestalt der Einhüllenden in Abb. 7.2 eingegangen. Auf einer eher qualitativen Ebene kommen verschiedene Effekte zusammen:

- Die Stärke einer Linie (das Integral über die Linie) ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangs-Dipolmoments (Glg. 14.11). Eine detaillierte Rechnung zeigt, dass das Übergangs-Dipolmoment für den starren linearen Rotator ist gegeben als $(J+1)/(2J+1)\mu_v$ mit μ_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 der Boltzmann-Verteilung proportional zu $(2J+1)\exp(-hcBJ(J+1)/(k_B T))$. Der Vorfaktor $(2J+1)$ ist der Entartungsgrad; der Exponentialterm ist der Boltzmann-Faktor.
- 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 ± 1 („ $\Delta J_z = 0, \pm 1$ “).



⁷⁸ en.wikipedia.org/wiki/Rotational_spectroscopy

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

Der Faktor, anhand dessen man die Einhüllende in Abb. 7.2 recht gut verstehen kann, ist der Faktor $(2J+1)\exp(-hcBJ(J+1)/(k_B T))$, welcher aus der Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustandes herührt. Dass es weitere Effekte gibt, sieht man daran, dass die Einhüllenden für P-Zweig und R-Zweig leicht verschieden sind.

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 Besetzungszahl des Ausgangszustands, gegeben durch die Boltzmann-Verteilung und den Entartungsfaktor, und die Anzahl der Ziel-Zustände.

8 Konsequenzen der Anharmonizität

In Abschnitt 6.2 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 (proportional zu $mg \sin\theta$, denn die Schwerkraft wirkt entlang der Vertikalen). 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:

- Die Anharmonizität senkt bei den hohen Vibrations-Quantenzahlen die Abstände zwischen den Energieniveaus. Die Übergänge $1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 1$ und $3 \leftarrow 2$ haben alle leicht verschiedene Frequenzen.⁸⁰ Dieser Effekt wird gerne durch den „Anharmonizitäts-Parameter“ x_e quantifiziert. Man schreibt für die Energieniveaus

Glg. 8.1

$$E_v = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 = hc\tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e hc\tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

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

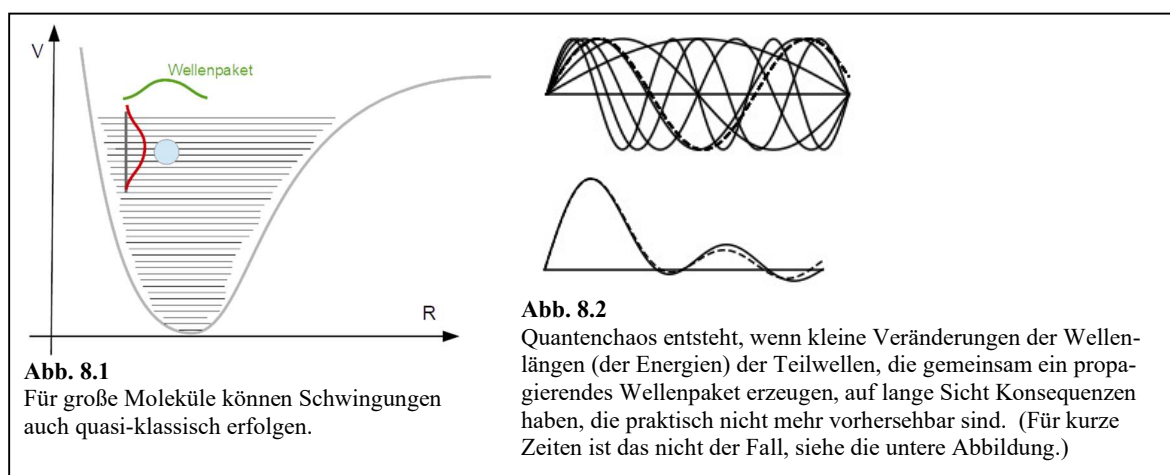
- Für den anharmonischen Oszillator steigt der Erwartungswert des Atomabstands mit steigender Vibrations-Quantenzahl. Die hoch-angeregten Moleküle halten sich relativ lange in dem außenliegenden, flach ansteigenden Bereich des Potentials kurz vor der Dissoziation auf. Dieser Effekt führt zur *Wärme-Ausdehnung*.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

⁸⁰ Man beachte die Schreibweise für Übergänge. Die Quantenzahl des höheren Niveaus wird zuerst notiert. Der Pfeil bezeichnet die Richtung des Übergangs.

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. Diese Situation führt auch den Namen „kombinatorische Explosion“.

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.

- Das Potential in der Umgebung eines Minimums der Potential-Landschaft ist nur noch näherungsweise eine Parabel. Die Hess-Matrix (Glg. 6.8) ist eine Näherung. Die Bewegung erfolgt nicht mehr exakt entlang der Normalkoordinaten. Insbesondere koppeln die Nichtlinearitäten verschiedene Moden aneinander.
- 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.
- 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 ($\sin\theta \approx \theta$).⁸¹ 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 sich die Wellenpakete entwickeln, hängt von den Frequenzen der Eigenzustände ab. Das Spektrum der Energie-Eigenwerte kann so sein, dass sich aus der Überlagerung der Energie-Eigenzustände chaotisches Verhalten ergibt (Abb. 8.2). Diese Effekte sind besonders stark, wenn das Potential in nichtlinearer Weise von den Positionen abhängt (z.B. nicht parabolisch ist).



⁸¹ Das Doppelpendel realisiert deterministisches Chaos in dem Sinn, dass kleine Veränderungen der Anfangsbedingungen später große Konsequenzen haben. Diese Form des Chaos führt aber nicht in die Thermodynamik, denn es sind nicht alle Trajektorien gleich wahrscheinlich. Es sind nicht alle „Mikrozustände“ gleich wahrscheinlich, letzteres die Ausgangshypothese der statistischen Thermodynamik.

Achtung: Für große Moleküle mag die Schwingung quasi-klassisch erfolgen (Abb. 8.1).

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 für die Thermalisierung benötigten Zeit zusammenhängt.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 gemessenen Wellenzahlen von Glg. 7.3. Diese haben ihre Ursache in der Anharmonizität, der Zentrifugal-Dehnung⁸⁴ 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. 8.2

$$F(v, J) = \tilde{\nu}_e (v + 1/2) - \tilde{\nu}_e x_e (v + 1/2)^2 + B_e J(J+1) - D_e (J(J+1))^2 - \alpha_e (v + 1/2) J(J+1)$$

x_e ist der *Anharmonizitäts-Parameter*. Der Parameter D_e quantifiziert die Zentrifugal-Dehnung. (Verwechseln Sie nicht dieses D_e mit der Höhe des Morse-Potentials.) Bei hohen Drehgeschwindigkeiten rücken die Atome nach außen. Dann steigt das Trägheitsmoment. Nachdem das Trägheitsmoment in Glg. 7.2 im

State	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e	D_e (10^{-4} cm^{-1})	r_e (\AA)
¹ H ³⁵ Cl (continued)							
x $1\Sigma^+$	0	2990.946 ₃ ^x	52.8186 ₇ ^y	10.59341 ₆ ^{xz}	0.30718 ₁ ^{az'}	5.3194 ^{zb'}	1.27455 ₂ ^{c'}

Abb. 8.3

Kopie des Eintrags zu ¹H³⁵Cl 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.](http://archive.org/details/MolecularSpectraAndMolecularStructureIV.ConstantsOfDiatomicMolecules/K.P.Huber,G.Herzberg,S.286)

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

⁸⁴ Die Zentrifugaldehnung ist nicht zwingend eine Konsequenz der Anharmonizität. Sie tritt auch für den harmonischen Oszillator auf. Man kann die D_e abschätzen als $4B_e^3/\tilde{\nu}_e^2$ mit dem $\tilde{\nu}_e$ aus Glg. 8.1. Diese Relation heißt bisweilen „Kratzer-Relation“.

Nenner steht, sinkt die Rotations-Energie. Der Parameter α_e quantifiziert die Kopplung zwischen Rotation und Schwingung. Bei hohen Schwingungs-Amplituden steigt der zeitgemittelte interatomare Abstand, was zu einem Anstieg des Trägheitsmoments und zu einem leichten Absinken der Rotations-Energien führt.⁸⁵ Experimentelle Werte für die Parameter $\tilde{\nu}_0$, B_e , x_e , α_e und D_e sind in Abb. 8.3 angegeben. (B_e hat ein Subskript e erhalten, um Konsistenz mit der Literatur zu erreichen.)

Etwas Algebra führt zu der Relation

Glg. 8.3

$$\tilde{\nu}(m) = \tilde{\nu}_0 + (2B_e - 2\alpha_e)m - \alpha_e m^2 - 4D_e m^3$$

Achtung: $\tilde{\nu}_0$ ist leicht verschieden von dem $\tilde{\nu}_e$ aus Glg. 8.1. Es gilt $\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_e(1-2x_e)$.⁸⁶ m ist gleich J' für den R-Zweig und gleich $-J'$ für den P-Zweig. J' ist die kleinere der beiden Rotationsquantenzahlen eines Übergangs.

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. Wegen der „kombinatorischen Explosion“ gibt es sehr viele Kombinationstöne, was die quantitative Auswertung von NIR-Spektren erschwert.
- Die Anharmonizität koppelt verschiedene Moden aneinander und führt zu chaotischem Verhalten. Schwingungsenergie wird auf diesem Weg *thermalisiert*.
- Die Anharmonizität verändert das Rotations-Schwingungs-Spektrum.

⁸⁵ Ein erhöhter zeitgemittelter interatomarer Abstand führt auch zur thermischen Ausdehnung.

⁸⁶ Es gilt $\Delta E_{\text{vib},1\leftarrow 0} = h\tilde{\nu}_e \left(\left(1 + \frac{1}{2}\right) - x_e \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 \right) - h\tilde{\nu}_e \left(\left(0 + \frac{1}{2}\right) - x_e \left(0 + \frac{1}{2}\right)^2 \right) = h\tilde{\nu}_e \left(\left(\frac{3}{2} - x_e \frac{9}{4}\right) - \left(\frac{1}{2} - x_e \frac{1}{4}\right) \right) = h\tilde{\nu}_e (1 - 2x_e)$

9 Das Wasserstoff-Atom und das Aufbau Prinzip

9.1 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. Dies ist der Inhalt des Aufbauprinzips.

Teilaspekte der Physik des Wasserstoff-Atoms wurden schon unter „Termschemata“ behandelt (Abschnitt 10). Im H-Atom faktorisiert die Wellenfunktion in einen Winkelanteil $Y(\theta, \varphi)$ (die Kugelfunktionen) und einen Radialanteil $R(r)$:

Glg. 9.1

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

$$= 2\mu r^2 E + 2\mu r^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \hbar^2 \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right)$$

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 Radialanteil $R(r)$:

Glg. 9.2

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = ER$$

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. 9.3

$$R_{nl}(r) = R_0 \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$$

n (der Schalenindex, auch „Hauptquantenzahl“) ist eine neue Quantenzahl. $\rho = 2r/(na_0)$ ist ein auf den Bohr-Radius a_0 normierter Radius.⁸⁷ L_{n-l-1}^{2l+1} sind die „zugeordneten Laguerre Polynome“. Mit $L_0^1 = 1$ wird der Radialanteil des 1s-Orbitals zu

⁸⁷ Zur Erinnerung: $a_0 = \hbar^2(4\pi\epsilon_0)/(me^2)$.

$$R_{10}(r) = R_0 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

Die 1s-Orbitale sind also einfache Exponentialfunktionen in r . Für die Energie-Eigenwerte ergibt sich

$$E_n = -\frac{e^4 m_e}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{hcR_H}{n^2}$$

R_H ist die Rydberg-Konstante. R_H ist die Energie des 1s-Elektrons in Einheiten von Wellenzahlen. Der Zahlenwert ist

$R_H = 109\,737\,316\text{ cm}^{-1}$. Das Ritz'sche Kombinationsprinzip (Abschnitt 3) wird also auch durch die Wellenmechanik reproduziert.

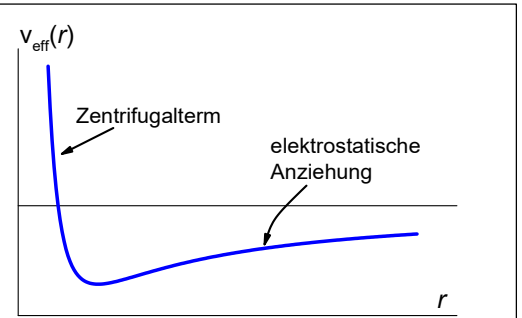
Es gibt eine Komplikation bei der Benennung der Orbitale. Ausgehend von der Behandlung des Kastenpotentials könnte man versucht sein, die Quantenzahl „ n “ für die Anzahl der Knoten von $R(r)$ zu halten. Diese Anzahl ist aber $n-l$. Es ist eine Konvention im Spiel. (Beachten Sie den Index $n-l-1$ an 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.⁸⁸ Es gibt eine ganze Reihe von Korrekturen zu Glg. 9.5, unter anderem hervorgerufen durch die Spin-Bahn-Kopplung, Effekte des Kern-Spins, relativistische Effekte, Effekte der Quantenelektrodynamik und den endlichen Radius des Protons. Wir gehen über diese Korrekturen hinweg.⁸⁹

Eine abschließende Bemerkung zum Wasserstoff-Ion, H^+ . H^+ ist kein Kation wie jedes andere. H^+ ist ein Proton und hat eine Ausdehnung von nur 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. Das H^+ -Ion verhält charakteristisch anders als das Elektron. Das liegt neben seiner Größe auch an seiner

Glg. 9.4



Glg. 9.5

Abb. 9.1

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.

⁸⁸ Fischer M. et al, Phys. Rev. Lett. 2004, 92, (23), 230802. Diese hochgenaue Messung ist möglich, obwohl der betreffende Übergang Dipol-verboten ist. (Die Auswahl-Regel ist $\Delta l = \pm 1$.) Die Einzelheiten sind kompliziert.

⁸⁹ Diese vielen Korrekturen sind besonders eindrücklich im Spektrum des Iod-Moleküls. Für ein zwei-atomiges Molekül könnte man ein übersichtliches Term-Schema erwarten. Das Iod-Molekül hat aber im UV-Vis-Bereich etwa 100 000 Absorptions-Linien.

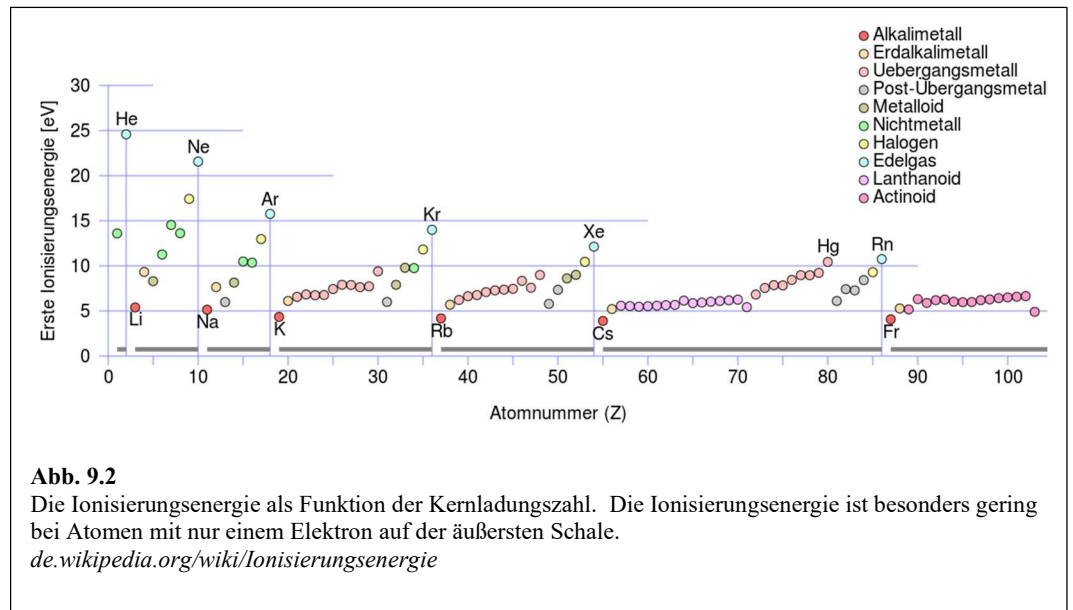
Masse. Das H^+ ist 1836 mal schweres als das e^- und bewegt sich entsprechend langsamer und tunnelt seltener. Weiterhin ist es unterscheidbar vom e^- und nimmt daher nicht an der Antisymmetrisierung der Elektronen-Wellenfunktion teil (Abschnitt 19.2). Deshalb kann das H^+ während einer chemischen Reaktion schnell zwischen verschiedenen Positionen hin und her wechseln.

Merke

- Für das Coulomb-Potential sind die Energie-Niveaus proportional zu $-1/n^2$.

9.2 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.⁹⁰ Die Wechsel-



wirkungen zwischen den Elektronen bestehen, aber sie lassen das Termschema in den Grundzügen intakt.⁹¹ 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 $[Ar] 3d^{10}4s^24p^5$.⁹² Mit den Buchstaben in Klammern werden die Elektronen-Konfigurationen der gefüllten Schalen abgekürzt. Die Buchstaben bezeichnen die betreffenden Edelgase.

⁹⁰ 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.

⁹¹ Bei dem schwersten nachgewiesenen Element, dem Oganesson (Ordnungszahl 118, formal ein Edelgas), ist die Schalenstruktur deutlich abgeschwächt. Die Gesamtheit der Elektronen ähnelt einem Fermi-Gas. Die Polarisierbarkeit ist hoch. Abweichend von den anderen Edelgasen sagen die Rechnungen eine positive Elektronen-Affinität vorher. Ein freies Elektron wird von dem Atom angezogen, so wie dies auch bei den Halogenen der Fall ist. Eine Rolle dabei spielen neben der hohen Polarisierbarkeit auch relativistische Effekte und eine starke Spin-Bahn-Kopplung.

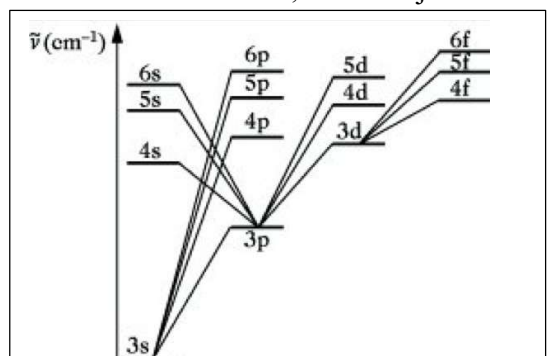
Man darf diese Sachverhalte dahingehend deuten, dass das Aufbau-Prinzip seine erklärende Rolle und seine Vorhersagekraft für die Eigenschaften der Atome graduell verliert. Die Rolle der Wechselwirkungen zwischen den Elektronen steigt an und die Wechselwirkung mit dem Kern, die beim H-Atom das Geschehen voll und ganz dominiert, verliert an Bedeutung.

Eine experimentelle Bestätigung dieser Rechnungen ist nicht in Reichweite. Die Lebensdauer (des Kerns) liegt unter einer Millisekunde und man hat bisher nur einige wenige Kerne anhand der Zerfallsprodukte nachgewiesen.

⁹² Genau genommen besteht die Elektronen-Konfiguration aus der Slater-Determinante aller dieser Orbitale, siehe Abschnitt 19.2. Darüber geht man meist hinweg.

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.⁹³ Die Abschirmung ist besonders effizient, wenn die äußerste Schale mit nur einem Elektron gefüllt 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. 9.2). 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 kleine Abschirmung des Kernfelds am Ort der s-Elektronen durch p-Elektronen wird in Abb. 2.14 beschrieben. Sie ist wichtig in der XPS.) Die Neigung eines Atoms, ein Elektron aufzunehmen, heißt auch „Elektronegativität“.
- 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. 9.3).
- 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 als die d-Elektronen. Sie tragen noch weniger zu Bindungen bei. Weil die chemischen Eigenschaften dieser „seltenen Erden“ so ähnlich sind, ist es mühsam und teuer, die verschiedenen seltenen Erden aus den Misch-Mineralien abzutrennen. Die seltenen Erden haben interessante magnetische Eigenschaften, weil die f-Elektronen gut von den Nachbar-Atomen abgeschirmt sind. Die f-Elektronen zeigen interessante Photolumineszenz. Diese Chromophore sind völlig stabil. Die interessanten katalytischen Eigenschaften (insbesondere von Cerium-Oxid) erschließen sich nicht unmittelbar.
- 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 besetzten 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 17) 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 (Abschnitt 18.1).
- Weil Drehimpulse zwischen Elektronen hin und her übertragen werden, sind die Drehimpulse der einzelnen Elektronen keine Erhaltungsgrößen mehr. Die Drehimpulsquantenzahlen sind keine „guten Quantenzahlen“ mehr. Stattdessen ist der Gesamt-Drehimpuls erhalten (Abschnitt 16.3).



Das Aufbau-Prinzip ist 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 normalerweise nicht zu den kovalenten Bindungen bei (wohl aber zu den „Komplex-Bindungen“). Die noch weiter innenliegenden f-Orbitale sind für die chemischen Eigenschaften der betreffenden Elemente weitgehend irrelevant.

9.3 Exkurs: Relativistische Effekte am Beispiel von Quecksilber und Gold

Relativistische Effekte treten vor allem bei schweren Atomen auf, denn in diesen kreisen die Elektronen schnell um den hoch-geladenen Kern. (Es wurde hier die Sprache des Bohr-Modells gewählt.) Statt der nicht-relativistischen Energie-Impuls-Relation ($E - mc^2 = 1/2 mv^2$) gilt eine Relation mit relativistischer Korrektur ($E - mc^2 \approx 1/2 mv^2 + 1/8 mv^4/c^2$). Für den Zweck der Anschauung darf man die erhöhte Energie mit einer erhöhten apparenten Masse erklären.⁹⁴ Gemäß Glg. 3.12 ($a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(me^2)$) lässt eine erhöhte Masse die Bahn des Elektrons nach innen rücken. An dieser Stelle muss man zum Wellenbild übergehen. Diese „relativistische Kontraktion“ tritt vor allem bei s-Orbitalen und p-Orbitalen auf, denn für diese gibt es eine nennenswerte Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe dem Kern. Für die d-Orbitale und die f-Orbitale tritt eine "sekundäre Expansion" ein. Die Kontraktion der inneren Orbitale verstärkt die Abschirmung des Kernfelds am Ort der äußeren Elektronen. Weil die Anziehung durch den Kern sinkt, rücken die d-Orbitale nach außen.

Für Gold hat das die folgenden Konsequenzen:

- Weil das äußere 6s-Orbital nach innen rückt, ist Gold weniger elektropositiv als die Elemente Cu und Ag, die im Periodensystem über dem Gold stehen. Deshalb ist Gold etwas weniger leitfähig als Cu und Ag. Aus demselben Grund ist es stabiler gegen Oxidation (ist es weniger reaktiv).
- Weil einerseits die 6s-Orbitale nach innen rücken und andererseits die 5d-Orbitale nach außen rücken, sinkt die Differenz der Orbital-Energien. Sie sinkt soweit, dass Gold im Blauen absorbiert. Weil wir die Komplementär-Farbe wahrnehmen, erscheint uns Gold als gelb.

Für Quecksilber wirkt sich vor allem das nach innen gerückte 6s-Orbital aus. Hg mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ ist das "Edelgas" unter den Übergangsmetallen. Es hat eine gefüllte s-Subschale und eine gefüllte d-Subschale. Das nach innen gerückte 6s-Orbital lässt die Wechselwirkung mit den Nachbar-Atomen noch schwächer werden. Sie sind so schwach, dass Quecksilber bei Raumtemperatur flüssig ist.

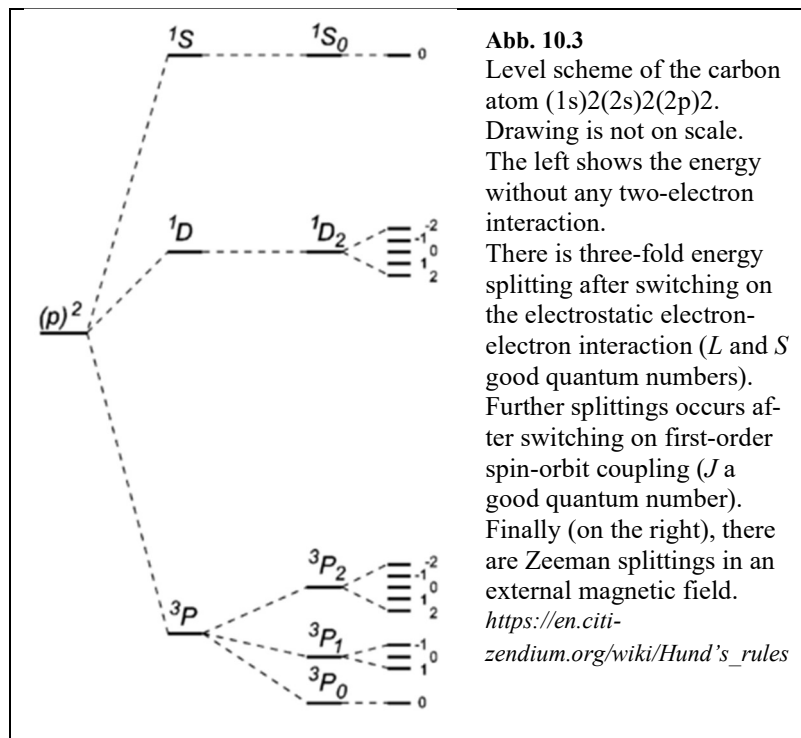
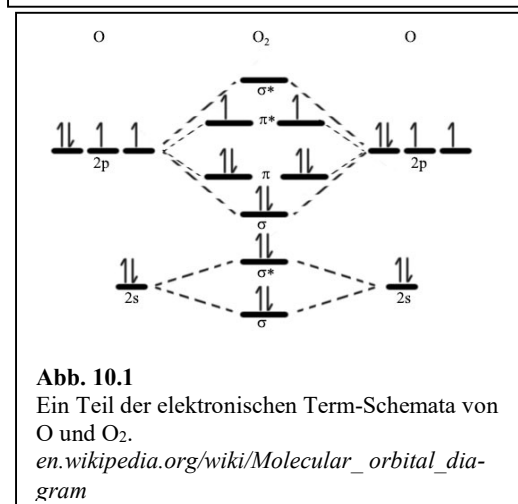
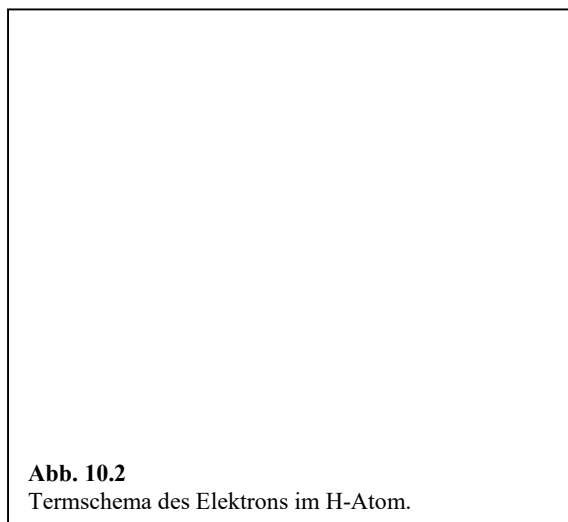
Eine abschließende Bemerkung: Cu, Ag und Au verletzen alle drei das Aufbau-Prinzip. Es rückt ein s-Elektron in die d-Subschale, die dann gefüllt ist. Das verbleibende eine äußere s-Elektron ist schwach gebunden, was zu der guten Leitfähigkeit von Kupfer, Silber und Gold beiträgt.

⁹⁴ Die erhöhte apparente Masse bei hohen Geschwindigkeiten gilt in der Physik als unscharfe Terminologie, weil der Wert dieser apparenten Masse von der Wahl des Koordinatensystems abhängt. Der Wert der „Ruhemasse“ tut dies nicht.

10 Zur Rolle der Termschemata

10.1 Die Termschemata verbinden die Quantenchemie mit der Spektroskopie

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.⁹⁵ Erlaubte Übergänge werden als Pfeile zwischen den Niveaus notiert. Welche Übergänge erlaubt und welche verboten sind, ist in den Auswahlregeln formuliert. Ein Übergang ist (elektrisch Dipol-)erlaubt, wenn er mit einem nicht-verschwindenden elektrischen Übergangsdipolmoment verknüpft ist. Manchmal werden auch die Gestalt der Orbitale und weitere Parameter wie der Entartungsgrad eingetragen. Die Termschemata sind der zentrale Haltegriff, wenn man sich die Implikationen der QM für die Chemie vergegenwärtigen möchte.



10.2 Die Zustandssumme und die Gleichgewichtseigenschaften der Materie

Neben ihrer Rolle zur Erklärung von Spektren sind die Termschemata Teil der "kanonischen Vorgehensweise", mit der die Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie vorhergesagt werden. Dieser letztere

⁹⁵ Oft werden auch Wellenzahlen verwendet ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$, die Einheit meist cm^{-1}). Dann heißen die Niveaus „Terme“.

Zusammenhang wird durch die Zustandssumme (englisch "partition sum", Q , rechts in Abb. 10.4) hergestellt. Die Zustandssumme ist definiert als

Glg. 10.1

$$Q = \sum_i \exp\left(\frac{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)}{k_B T}\right)$$

Der Index i bezeichnet die (sehr zahlreichen) Mikrozustände des makroskopischen Systems. ε_i sind die Energien. ε_0 ist die Energie des Grundzustands. Die Zustandssumme schätzt die Anzahl der thermisch zugänglichen Zustände ab.⁹⁶

Die Zustandssumme ist mit der Freien Energie A verknüpft über die Relation

Glg. 10.2

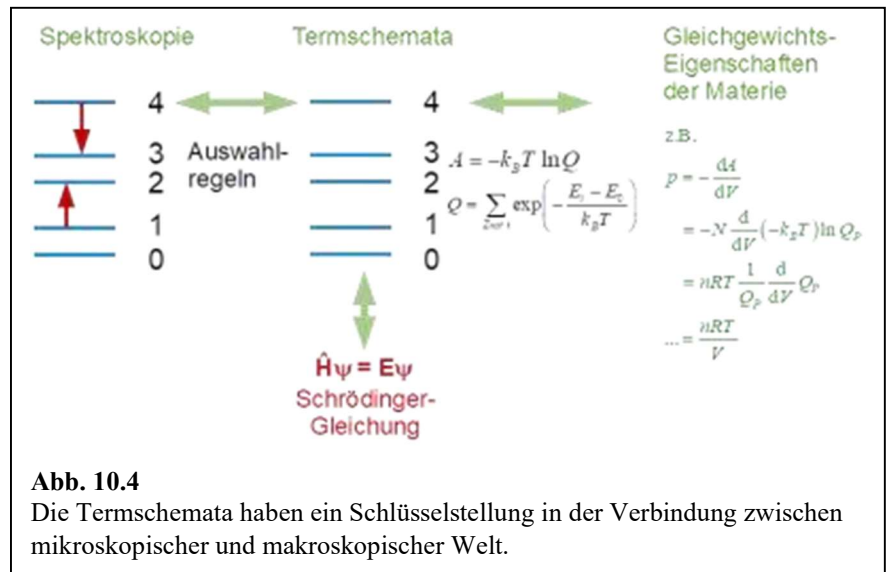
$$A = -k_B T \ln Q$$

Diese Relation wird in Abschnitt 21.2 bewiesen. Wegen $S = -(dA/dT)_V$ kann aus einer Kenntnis der Funktion $A(T)$ stets auch die Innere Energie $U = A + TS$ berechnen. Wegen $p = -(dA/dV)_T$ kann man auch die Freie Enthalpie $G = A + pV$ berechnen. Wenn man die thermodynamischen Potentiale als Funktion der Systemparameter kennt, kann man alle Gleichgewichts-Eigenschaften des Systems ermitteln, indem bestimmte Potentiale nach bestimmten System-Parameter ableitet. Z.B. ist die isotherme Kompressibilität κ_T gegeben als

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T = -\frac{1}{\frac{\partial G}{\partial p}} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}$$

In Abschnitt 21.2 wird vorgeführt, wie sich der Druck des idealen Gases aus diesem Formalismus ergibt. Diese Rechnung ist völlig verschieden von der üblicheren Herleitung über die kinetische Gastheorie. Sie verlangt lediglich, dass die kinetische Energie die Gesamt-Energie dominiert. Es wird weiterhin skizziert, wie man die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von CO_2 berechnet. Weil die Schwingungsfreiheitsgrade partiell eingefroren sind, kann man den Gleichverteilungssatz auf diese Fragestellung nicht anwenden. Die Rechnung aus Abschnitt 21.2 kommt ohne den Gleichverteilungssatz aus und führt zu einer guten Übereinstimmung mit dem Experiment.

In Folgenden wird als Beispiel für eine Anwendung dieses Formalismus ein Isotopen-Effekt besprochen, der in der Klimaforschung eine gewisse Rolle spielt. In den Bohrkernen des antarktischen Eises (die



Glg. 10.3

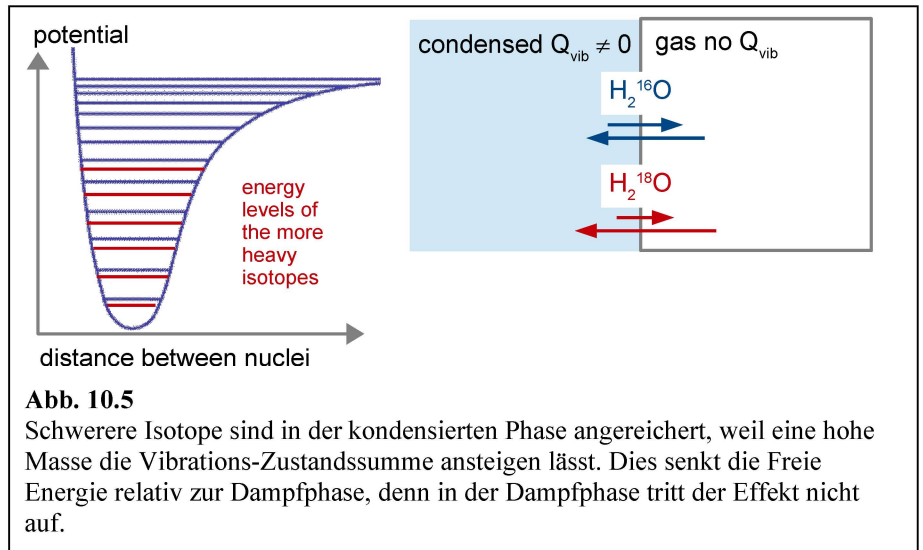
⁹⁶ Achtung: Die Anzahl der Zustände Ω , welche der Definition der Entropie zugrunde liegt, wäre für dieses System im thermischen Gleichgewicht mit einer Umgebung formal unendlich, weil es keine maximale Energie gibt.

an der tiefsten Stelle etwa 1 Mio. Jahre alt sind) findet man eine Korrelation zwischen dem Parameters $\delta^{18}\text{O}$ und dem CO_2 -Gehalt. $\delta^{18}\text{O}$ parametrisiert einen Überschuss des Isotops H_2^{18}O . $\delta^{18}\text{O}$ ist definiert als:

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{Der Mittelwert der natürlichen Häufigkeit von } ^{18}\text{O} \text{ ist } 0.2\%.)$$

Der Parameter $\delta^{18}\text{O}$ ist negativ korreliert mit der mittleren Temperatur auf der Erde in dem betreffenden Zeitraum. Die Korrelation mit der Temperatur ist nicht trivial und wird hier nicht weiter begründet. Man kann aber ausgehend von der Zustandssumme verstehen, warum H_2^{18}O in kondensierten Phase angereichert ist (relativ zum Dampf). Wie gesagt: Die Korrelation mit der mittleren Temperatur ist nicht offensichtlich, wird aber in dem Wikipedia-Artikel plausibel gemacht.

Die Anreicherung von H_2^{18}O erklärt sich aus der Vibrations-Zustandssumme des Moleküls in seinem lokalen Käfig. Dieser Effekt tritt im Dampf nicht ein, denn dort gibt es diese Käfige nicht. Wenn die Masse des Moleküls steigt, sinkt $\omega_0 = (k/m)^{1/2}$ mit k einer effektiven Federkonstante und m einer effektiven Masse. Es steigt dann die Anzahl der thermisch zugänglichen Niveaus und es sinkt die freie Energie $A = -k_B T \ln Q$. Es sinkt dadurch das chemische Potential



$\mu_J = (dG/dn_J)_{p,T} \approx (dA/dn_J)_{p,T}$.⁹⁷ Wegen $\mu_{J,\text{liq}} = \mu_{J,\text{vap}}$ und $\mu_{J,\text{vap}} = \mu_{J,\text{vap}}^\ominus + RT \ln(p_{J,\text{vap}}/p^\ominus)$ sinkt der Partialdruck dieses schweren Isotops (mit dem Index J) in der Dampfphase. Daraus folgt eine Anreicherung in der kondensierten Phase (in flüssigem Wasser oder Eis, Abb. 10.5).

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 mit der Formel $A = -k_B T \ln Q$ die Freie Energie. Aus der Freien Energie als Funktion der System-Parameter kann man – zumindest grundsätzlich – alle Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie errechnen.

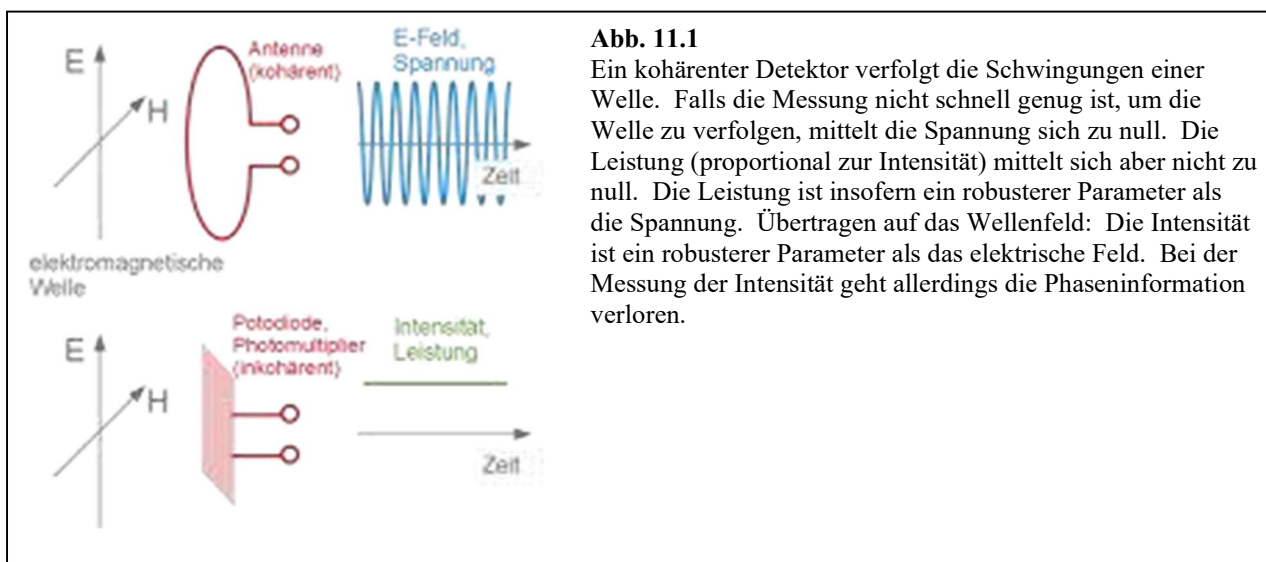
⁹⁷ In der kondensierten Materie ist das Volumen nahezu konstant. Es tritt fast keine Volumenänderungsarbeit auf und $G \approx A$.

11 Der Messprozess und der Übergang von der QM zur klassischen Mechanik

Bisher wurden geschlossene Quantensysteme betrachtet. In diesem Abschnitt folgt eine Behandlung von offenen Quantensystemen und dem Messprozess insbesondere. Der Messprozess führt von der QM zur klassischen Mechanik. Dieser Übergang ist Teil unseres Weltverständnisses. Ein Randaspekt dieser Diskussion ist der Erwartungswert (Glg. 11.1). Der Energie-Erwartungswert spielt eine große Rolle in der Computerchemie, unabhängig vom Messprozess (Abschnitt 12.3).

11.1 Kohärente und inkohärente Detektoren

Betrachte eine dem quantenmechanischen Messprozess nachempfundene klassische Situation, dargestellt in Abb. 11.1. Es treffe eine Radiowelle (mit einer Frequenz < 1 GHz) auf eine Antenne. Die Antenne gibt eine Spannung als Funktion der Zeit aus. Das Signal kann geschrieben werden als $U(t) = U_0 \cos(\omega t + \varphi)$. Die Antenne misst die Amplitude U_0 und die Phase der Welle φ .⁹⁸ Die Antenne ist ein kohärenter Detektor. Für sehr hochfrequente Wellen (z.B. Lichtwellen, Frequenzen von etwa 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 $\langle E^*(t)E(t) \rangle_t$. In der Tat arbeitet man bei hohen Frequenzen (Licht) nicht mit Antennen sondern stattdessen mit Photodioden oder Photomultipliern.⁹⁹ 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.)



⁹⁸ 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 $H(t)$.

⁹⁹ In der NMR hat man kohärente Detektoren (einer ihrer Vorteile).

Eine technische Feinheit: Damit man mit einer Antenne die Phase der Welle bestimmen kann, muss die Welle sehr viele Photonen enthalten.¹⁰⁰ 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 der einzige robuste Parameter dieser Art. Mit einer optischen Pinzette (optical tweezer, Einzelheiten in Wikipedia) fängt man ein kolloidales Partikel in einem Laserfokus ein. Der Gradient eines Lichtfeldes übt eine zeitgemittelte Kraft auf die Kugel aus, die proportional ist zu $\langle E^*(t)\nabla E(t)\rangle$. Die Phase nimmt keinen Einfluss auf die Kraft, aber die Kraft hängt gleichwohl nicht direkt 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. 11.1, bei der optischen Pinzette ist es der Nabla-Operator).

Merke

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

11.2 Der quantenmechanische Messprozess, Erwartungswerte

Die Schritte, die in Abschnitt 11.1 zu den Messwerten führten, waren

- Gehe aus von einem komplexen Feld (hier: E).
- Wende einen Operator auf dieses Feld an (z.B. den Nabla-Operator ∇ oder den Identitäts-Operator).
- Multipliziere mit dem konjugiert Komplexen des ursprünglichen Feldes, um die Phase aus der Beschreibung zu entfernen.
- Integriere über das Partikel-Volumen. In anderen Situationen könnte man über das Volumen eines Detektors integrieren oder auch über die Ausdehnung der Welle.

Der Formalismus, welcher dem quantenmechanischen Messprozess zugrunde liegt, hat Ähnlichkeiten mit dieser Schrittfolge. Im Prinzip unterliegt auch der Messprozess der Schrödinger-Gleichung und man kann versuchen, den Messprozess ausgehend von der Schrödinger-Gleichung zu verstehen. Gleichwohl werden die folgenden Aussagen meist als Axiome aufgefasst.¹⁰¹

- In der QM entspricht jeder Messgröße A ein (linearer, selbstadjungierter) Operator \hat{A} . Der Mittelwert aus vielen Messungen (der Erwartungswert) ist

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi dV = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

Glg. 11.1

¹⁰⁰ Es gibt eine Variante der Unschärfe-Relation, welche die Unsicherheit in der Partikel-Anzahl ΔN mit der Unsicherheit in der Phase $\Delta \phi$ verbindet. Es gilt $\Delta N \Delta \phi > 1/2$.

¹⁰¹ Wikipedia spricht von den Dirac-von Neumann-Axiomen. Die Darstellung hier weicht leicht von der Darstellung in Wikipedia ab. Es sind insofern Axiome, als sie den Messprozess definieren.

Im zweiten Schritt wurde die Bra-Ket-Schreibweise benutzt ($\int \psi^* \hat{A} \psi dV = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$). $\langle A \rangle$ ist der Mittelwert aus vielen Messungen der betreffenden Größe. $\langle A \rangle$ heißt auch Erwartungswert.^{102,103} Man könnte auch die Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit W in diesen Formalismus einordnen. Der Operator wäre dann der Einheitsoperator („Lasse die Wellenfunktion unverändert“):

Glg. 11.2

$$\langle W \rangle = \int_{\text{Detektor-volumen}} \rho(r) d^3 r = \int_{\text{Detektor-volumen}} \int \psi^*(r) \psi(r) d^3 r$$

$\rho(r)$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte. In Abschnitt 11.1 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 Wahrscheinlichkeitsdichte.

- 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} .¹⁰⁴ 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 „kollabiert“ 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.¹⁰⁵
- Bei der Messung von $\langle A \rangle$ geht die Phaseninformation verloren. Das sieht man wie folgt ein. Sei $\psi_2 = \psi_1 \exp(i\Delta\phi)$. Diese Welle ψ_2 liefert denselben Erwartungswert wie ψ_1 , denn

Glg. 11.3

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int \psi^* \hat{A} \psi dV = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int \psi_2^* \hat{A} \psi_2 dV = \int \psi_1^* e^{-i\Delta\phi} \hat{A} \psi_1 e^{i\Delta\phi} dV \\ &= e^{-i\Delta\phi} \hat{A} \psi_1 e^{i\Delta\phi} \int \psi_1^* \hat{A} \psi_1 dV = \int \psi_1^* \hat{A} \psi_1 dV \end{aligned}$$

Der Erwartungswert hängt also nicht von der Phase ab.

¹⁰² Die Erwartungswerte sind stets reelle Größen. Es wurde oben gesagt, dass einer Messgröße (einer Observablen) stets ein selbstadjungierter Operator entspricht. Selbstadjungierte Operatoren führen zu reellen Erwartungswerten, siehe auch Abschnitt 18.3.

¹⁰³ Gewinkelte Klammern bezeichnen hier nicht etwa einen zeitlichen Mittelwert oder einen Schar-Mittelwert. Den Unterschied kann man gut anhand der Keesom-Wechselwirkung und der London'schen Dispersionswechselwirkung illustrieren. Beide resultieren aus Korrelationen des Dipolmoments benachbarter Moleküle. Es ist $\langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \rangle < 0$, weil die antiparallele Orientierung die Energie senkt. Gleichzeitig führt die antiparallele Orientierung eine Anziehung herbei. Im Falle der Keesom-Wechselwirkung (erratische Bewegung von Molekülen mit permanentem Dipolmoment) ist $\langle \dots \rangle$ ein zeitlicher Mittelwert. Im Falle der London'schen Dispersionswechselwirkung (korrelierte Quantenfluktuationen von polarisierbaren Molekülen ohne permanentem Dipolmoment) ist $\langle \dots \rangle$ ein Erwartungswert. Im letzteren Fall besteht zu keinem Zeitpunkt ein Dipolmoment eines einzelnen Moleküls. Gleichwohl gilt $\langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \rangle < 0$.

¹⁰⁴ Auch bei der Messung der Intensität eines Lichtfeldes entspricht das Messergebnis dem Eigenwert eines Operators. Der Operator ist der Anzahl-Operator (hier nicht erklärt) und die Eigenwerte sind ganzzahlig. Der Detektor wird einmal oder auch 2000 Mal klicken, aber die Anzahl der Klicks ist nie gebrochen rational.

¹⁰⁵ Um die Geschwindigkeit eines Autos zu bestimmen, setzt man das Auto einer Radarstrahlung aus. Diese Radiowelle erzeugt bei Reflektion einen Impuls, der von der Welle auf das Auto übertragen wird. Solche Effekte sind in der QM bedeutsamer als in der klassischen Mechanik, weil die Phase empfindlicher auf Störungen reagiert als die anderen System-Parameter (Abschnitt 11.4). Die Störung der Phase (allgemeiner: die Phase) spielt in der klassischen Mechanik keine Rolle.

- Nach der Messung ist die Phase unvorhersehbar verändert. Die Radio-Antenne ist kein Detektor im Sinne des quantenmechanischen Messprozesses, weil sie die Phase erhält und keinen Kohärenzverlust herbeiführt.¹⁰⁶
- Absoluten Phasen sind in der QM nicht nur unmessbar, sie sind gar nicht definiert. Die beiden Funktion ψ und $\psi \exp(i\varphi)$ beschreiben dieselbe Wellenfunktion. Die Frage nach einer absoluten Phase ist sinnlos. Nur relative Phasen sind messbar.

Eine Randbemerkung: Der Energie-Erwartungswert hat in der Computerchemie eine Bedeutung, die unabhängig vom Messprozess ist.

Merke

- Die Radio-Antenne ist kein Detektor im Sinne des quantenmechanischen Messprozesses, weil sie die Phase erhält und keinen Kohärenzverlust herbeiführt.
- Jeder Messgröße (jeder Observablen) A entspricht in der QM ein Operator \hat{A} .
- Bei der Messung kollabiert das System in einen Eigenzustand von \hat{A} .
- Der Erwartungswert zu einer Messgröße ist $\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi dV = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$.
- Bei der Messung geht die Phase des Objekts verloren.
- Nach der Messung ist die Phase des vermessenen Objekts unvorhersehbar verändert.

11.3 Interferenz

In Abb. 11.2 tritt an die Stelle der Antenne ein beweglicher inkohärenter Detektor. Die Welle könnte aus Photonen oder auch aus Elektronen bestehen. Der Detektor wird entlang der vertikalen Achse z verschoben; es wird das Betragsquadrat des lokalen elektrischen Felds (die Intensität) gegen z aufgetragen. Dieser Auftragung sieht man nicht mehr an, dass das zugrundeliegende Objekt eine Welle ist. Es könnte auch eine Partikelströmung sein. Die Wellennatur wird aber erneut evident,

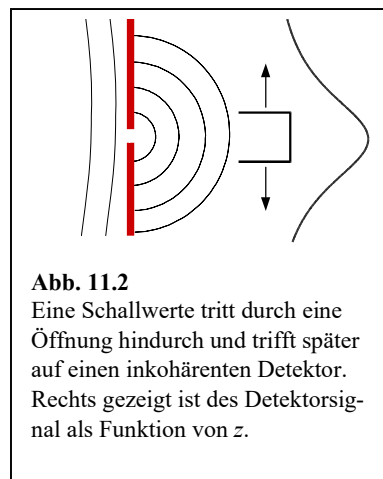


Abb. 11.2
Eine Schallwelle tritt durch eine Öffnung hindurch und trifft später auf einen inkohärenten Detektor. Rechts gezeigt ist des Detektorsignal als Funktion von z .

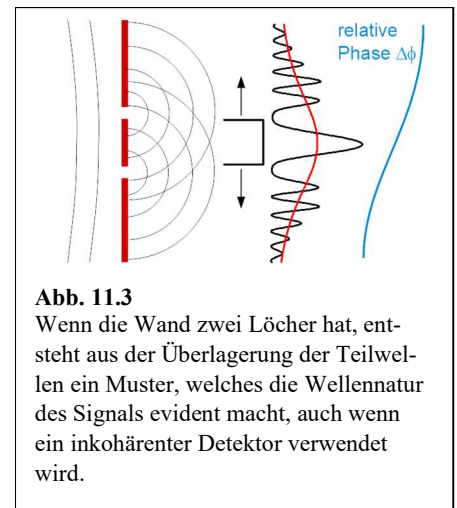


Abb. 11.3
Wenn die Wand zwei Löcher hat, entsteht aus der Überlagerung der Teilwellen ein Muster, welches die Wellennatur des Signals evident macht, auch wenn ein inkohärenter Detektor verwendet wird.

wenn man den einen Spalt durch zwei Spalte ersetzt (Abb. 11.3). Dann liegt am Ort des Detektors eine *Superposition* zweier Wellen vor, welche zueinander den Phasenunterschied $\Delta\phi$ haben. $\Delta\phi$ ist eine Funktion von z , deren Details hier unwichtig sind. Unabhängig von den Details: Die Information über die *Phasendifferenz* geht bei inkohärenter Detektion *nicht* verloren. Es habe die erste Welle die Phase 0 und die zweite Welle die Phase $\Delta\phi$. Sei u_0 ein gemeinsamer Vorfaktor, seien $u_1 = u_0$ und $u_2 = u_0 \exp(i\Delta\phi)$. Dann gilt:

¹⁰⁶ Die Radio-Antenne kann die Phase bestimmen, weil in der Radio-Welle viele Photonen enthalten sind. Ansonsten könnte sie das genauso wenig, wie andere klassische Detektoren die Phase von Quantenobjekten bestimmen können.

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

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

Weitere Beispiele für Interferenz zwischen zwei Zuständen sind die Folgenden.

- Einen unter 45° polarisierter Lichtstrahl kann man als eine kohärente Überlagerung¹⁰⁷ zweier Strahlen mit Polarisationen unter 0° und 90° auffassen. Wenn man versucht, mit einem Polarisator unter 0° festzustellen, ob die Polarisation 0° oder 90° war, verändert man den Strahl. Man kann mit einem Polarisations-Strahlteiler die Teilstrahlen auf verschiedene Wege schicken und sie später wieder überlagern. Je nach relativer Phase entsteht dann linear polarisiertes Licht, zirkular polarisiertes Licht, oder elliptisch polarisiertes Licht.
- Man kann mit einem geeigneten Radio-Puls aus einem down-Spin ($|\downarrow\rangle$) eine kohärente Überlagerung $\alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle$ erzeugen. α und β sind komplexe Teilamplituden. Es wird sich in Abschnitt 16 zeigen, dass eine solche Überlagerung einem transversal polarisierten Spin entspricht. Je nach relativer Phase ist dieser nach $+x$, $+y$, $-x$, $-y$ oder in andere Richtungen orientiert.

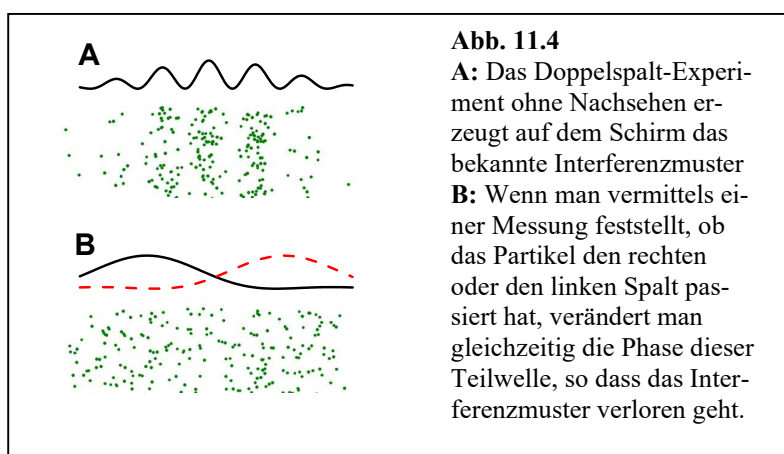
Merke

- 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. Dieser Vorgang heißt Interferenz.

11.4 Dekohärenz und Veränderung der Phase unter kleinen Störungen

Die Interferenz in Abb. 11.3 tritt nicht etwa zwischen verschiedenen Elektronen auf, welche entweder den rechten oder den linken Spalt durchlaufen haben. Jedes einzelne Elektron durchläuft beide Spalte.

Nun könnte man versucht sein nachzusehen, durch welchen Spalt das Elektron hindurchgetreten ist. Man könnte hinter einen der Spalte eine Spulen stellen. Das hindurchtretende Teilchen induziert dann in der Spule einen Spannungspuls. Die Spule ihrerseits nimmt aber einen unkontrollierbaren Einfluss auf die Phase der Teilwelle. Wenn die Phase der Teilwelle durch die Spule völlig zufallsgesteuert



¹⁰⁷ Eine inkohärente Überlagerung (auch „inkohärente Superposition“) würde auf der Ebene der Intensitäten oder – für die Wellenfunktion der QM – auf der Ebene der Wahrscheinlichkeitsdichten erfolgen. Man würde schreiben $I = \alpha I_{0^\circ} + \beta I_{90^\circ}$ bzw. $\rho = \alpha\rho_1 + \beta\rho_2$. Eine inkohärente Superposition ist stets eine gedachte Superposition unter Verzicht auf die Phaseninformation. In der Optik ist das sinnvoll, wenn viele unabhängige Photonen vorliegen (wenn also nicht etwa ein Laserstrahl vorliegt). Mit dem diffizilen Wechselspiel von Kohärenz und Inkohärenz geht der Dichtematrix-Formalismus um, Abschnitt 20.7.

verändert wird, geht die Interferenz vollständig verloren (Abb. 11.4B). Die Spule hat dann „Dekohärenz“ herbei geführt.

Eine solche „Dekohärenz“ ist nicht an ein Messgerät im engeren Sinn gebunden. Die allermeisten Störungen verändern die Phase in ähnlicher unkontrollierter Weise. Betrachte dazu das in Abb. 11.5 dargestellte Experiment. Man verdampfte C₆₀-

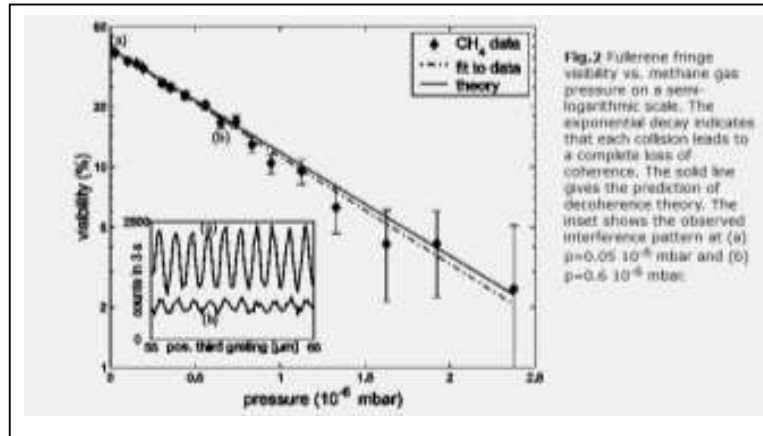


Abb. 11.5
In diesem Experiment wurden C₆₀-Atome zur Interferenz gebracht. Wenn die Vakuumkammer ein wenig Restgas enthielt, brachten die Stöße mit dem Restgas (die „Messungen“) die Interferenz zum Verschwinden.
K. Hornberger, et al. Phys. Rev. Lett. 90, 160401 (2003)

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 C₆₀-Atome mit dem Restgas kamen einer Messung gleich.

Warum ist die Phase leichter zu stören als die Amplitude? Das liegt an der imaginären Einheit auf der linken Seite der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (Glg. 4.19). Seien \hat{H}_0 der ungestörte Hamilton-Operator, δV ein Störpotential, ψ_0 die ungestörte Wellenfunktion, und $\delta\psi$ eine kleine Veränderung der Wellenfunktion, die von der Störung während des Zeitintervalls Δt hervorgerufen wird. Dann folgt aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

Glg. 11.5

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi_0 + \delta\psi) \approx -\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_0 + \delta V)(\psi_0 + \delta\psi)$$

$$\frac{\partial\psi_0}{\partial t} + \frac{\partial\delta\psi}{\partial t} \approx -\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_0\psi_0 + \hat{H}_0\delta\psi + \delta V\psi_0 + \delta V\delta\psi)$$

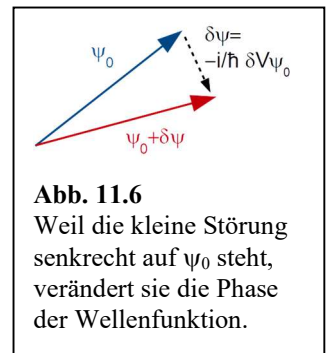


Abb. 11.6
Weil die kleine Störung senkrecht auf ψ_0 steht, verändert sie die Phase der Wellenfunktion.

Die Terme $\partial\psi_0/\partial t$ und $-i/\hbar \hat{H}_0\psi_0$ sind gleich groß, denn ψ_0 löst die Gleichung ohne Störterm. Der Term $\delta V\delta\psi$ ist doppelt klein und kann vernachlässigt werden. Für einen Zeitpunkt Δt kurz nach $t = 0$ findet man

Glg. 11.6

$$\delta\psi(\Delta t) \approx -\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_0\delta\psi(t=0) + \delta V\psi_0(t=0)) = -\frac{i}{\hbar}\delta V\psi_0$$

Weil die kleine Störung $\delta\psi$ in der komplexen Ebene senkrecht auf ψ_0 steht (Abb. 11.6), verändert sie vor allem die Phase der Wellenfunktion.¹⁰⁸

¹⁰⁸ Die Veränderungen der Phase durch kleinste Störungen implizieren eine Feinheit in der Definition der „vollständig abgeschlossenen Systeme“ in der Thermodynamik. Diese Systeme tauschen keine Partikel mit der Umgebung aus, sie tauschen keine Energie (keine Wärme) mit der Umgebung aus, und sie haben festes Volumen. Es gibt aber gleichwohl in der Regel eine Wand. Wenn Partikel mit der Wand stoßen, wird deren Phase Zufalls-gesteuert verändert. Die Wand trägt auf diese Weise zum Zufalls-gesteuerten Verhalten der Systeme bei.

Merke

- Wechselwirkungen führen oft Dekohärenz herbei. Das geschieht dann, wenn die Wechselwirkung die Phase der Teilwelle (scheinbar) zufallsgesteuert verändert.
- Kleine Störungen verändern die Phase einer Welle stärker als deren Amplitude.

11.5 Verschränkungen

In der QM können zwei Partikel in einem einzigen Mikrozustand sein in der Weise, dass bestimmte Fragen zu den Eigenschaften eines einzelnen Partikels nicht erlaubt sind. Sie sind dann *verschränkt*. Auf mathematischer Ebene wird dies in Abschnitt 20.7 vertieft. Der Sachverhalt wird im Folgenden in Prosa dargestellt.

Ein Beispiel für ein verschränktes System ist ein Paar von Photonen, welches über parametrische Fluoreszenz erzeugt wurde. In der parametrischen Fluoreszenz zerfällt ein Photon in kohärenter Art in zwei andere Photonen, deren Energien in der Summe der Energie des Ursprungs-Photons entsprechen. Diese beiden Photonen sind senkrecht zueinander polarisiert. Ob dies wirklich so ist, kann man prüfen, indem man die parametrische Fluoreszenz rückwärts durchläuft. Wenn es so ist, wird aus diesen beiden Photonen wieder ein einziges. Bemerkenswerterweise sind aber die Polarisationswinkel von Photon A und Photon B einzeln nicht erfragbar. Normalerweise würde man den zwei Photonen vier Mikrozustände zuordnen, nämlich die Zustände $(0^\circ, 0^\circ)$, $(0^\circ, 90^\circ)$, $(90^\circ, 0^\circ)$ und $(90^\circ, 90^\circ)$. (Über die Möglichkeit von Polarisierungen $\neq 0^\circ$ oder 90° gehen wir hinweg.) Die beiden Zustände $(0^\circ, 90^\circ)$ und $(90^\circ, 0^\circ)$ bilden aber einen einzigen Mikrozustand von der Form $(0^\circ, 90^\circ) + (90^\circ, 0^\circ)$. Eine wohldefinierte Polarisation der einzelnen Photonen würde sich erst bei einem Messprozess einstellen. Dieser würde das System verändern. Er würde System-Eigenschaften herstellen, die es vor Messung nicht gab.

Das Beispiel der parametrischen Fluoreszenz suggeriert, dass Verschränkungen nur unter speziellen Bedingungen vorkommen würden. Verschränkungen sind aber sehr häufig. Immer wenn Systeme miteinander in Wechselwirkung treten, entstehen auch Verschränkungen. Ein Messprozess im engeren Sinn ist nur ein Beispiel für eine solches Entstehen von Verschränkungen.¹⁰⁹

Die Dekohärenz in dem in Abb. 11.5 dargestellten Experiment wird erzeugt durch eine Verschränkung zwischen den Molekülen, die aneinander streuen (grün in Abb. 11.7). Beide Teilchen gemeinsam sind in einem wohl-definierten (auch: „reinen“) Zustand. Jedes Teilchen einzeln ist es nicht. Die Frage nach der Phase der oberen C_{60} -Teilwelle an der Position des Detektors ist nicht erlaubt, denn diese Frage würde sich an einen Teil dieses verschränkten Systems richten. Wenn sie trotzdem gestellt wird, verändert die Messung das System. Dabei entsteht eine neue Verschränkung der C_{60} -Teilwelle mit dem Messgerät. Wenn

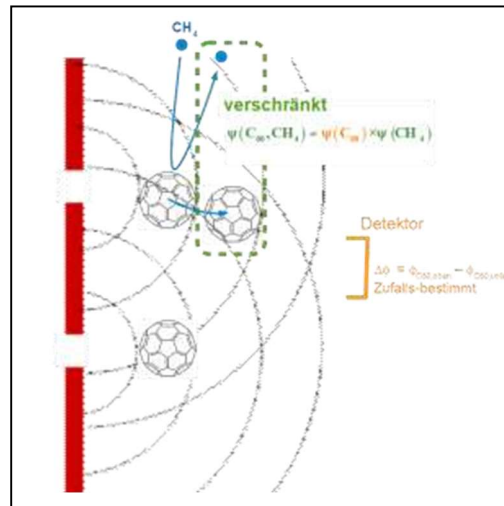


Abb. 11.7 Eine Verschränkung tritt auf, wenn in dem Doppelspalt-Experiment mit C_{60} (Abb. 11.5) ein C_{60} -Molekül mit einem Methan-Molekül stößt. Wenn wenig später dieses C_{60} -Molekül (nur dieses, nicht das verschränkte System) am Detektor nach seiner Phase gefragt wird, ist die Antwort nicht vorhersehbar.

¹⁰⁹ Das Photonenpaar aus der parametrischen Fluoreszenz ist günstig für Forschung zur Dekohärenz, weil Photonen besonders lange propagieren können, ohne dass sie viele weitere Verschränkungen mit ihrer Umgebung eingehen würden.

Systeme vielfach wechselwirken, breiten sie sich die Verschränkungen so schnell aus, dass man die Kontrolle über die relativen Phasen verliert. Oben wurde vorgeschlagen, den Umstand der Verschränkung zwischen zwei mit parametrischer Fluoreszenz erzeugter Photonen nachzuweisen, indem man den Vorgang umkehrt und wieder ein blaues Photon erzeugt. Eine solche Rückabwicklung müsste bei der in Abb. 10.6 gezeigten Situation den Detektor, das Restgas-Molekül und beide C_{60} -Teilstrahlen involvieren.

Dekohärenz ist eingetreten, wenn man sich keine Hoffnung mehr machen kann, die verschiedenen Teilsysteme so zu überlagern, dass man eine Interferenz beobachten könnte. Formal sind die tote und die lebendige Katze aus dem Schrödinger'schen Gedankenexperiment Teile einer kohärenten Superposition, welche die Kiste mit einschließt. Man kann aber die Teil-Katzen und die Kiste nicht so manipulieren, dass man die Katze, die am Anfang des Experiments in der Kiste lebte, zurückgewinnt (so wie man bei konstruktiver Interferenz das ursprüngliche System zurückgewinnt). Das „Nachsehen“ geschah, als die Katze Verschränkungen mit der Kiste einging. Diese Katze ist tot oder lebendig auch dann, wenn niemand die Kiste zum Zweck eines Nachsehens geöffnet hat.

Merke

- Verschränkte Systeme sind als Ganze in einem wohldefinierten („reinen“) Quantenzustand, ohne dass die Teilsysteme in einem solchen reinen Zustand wären.

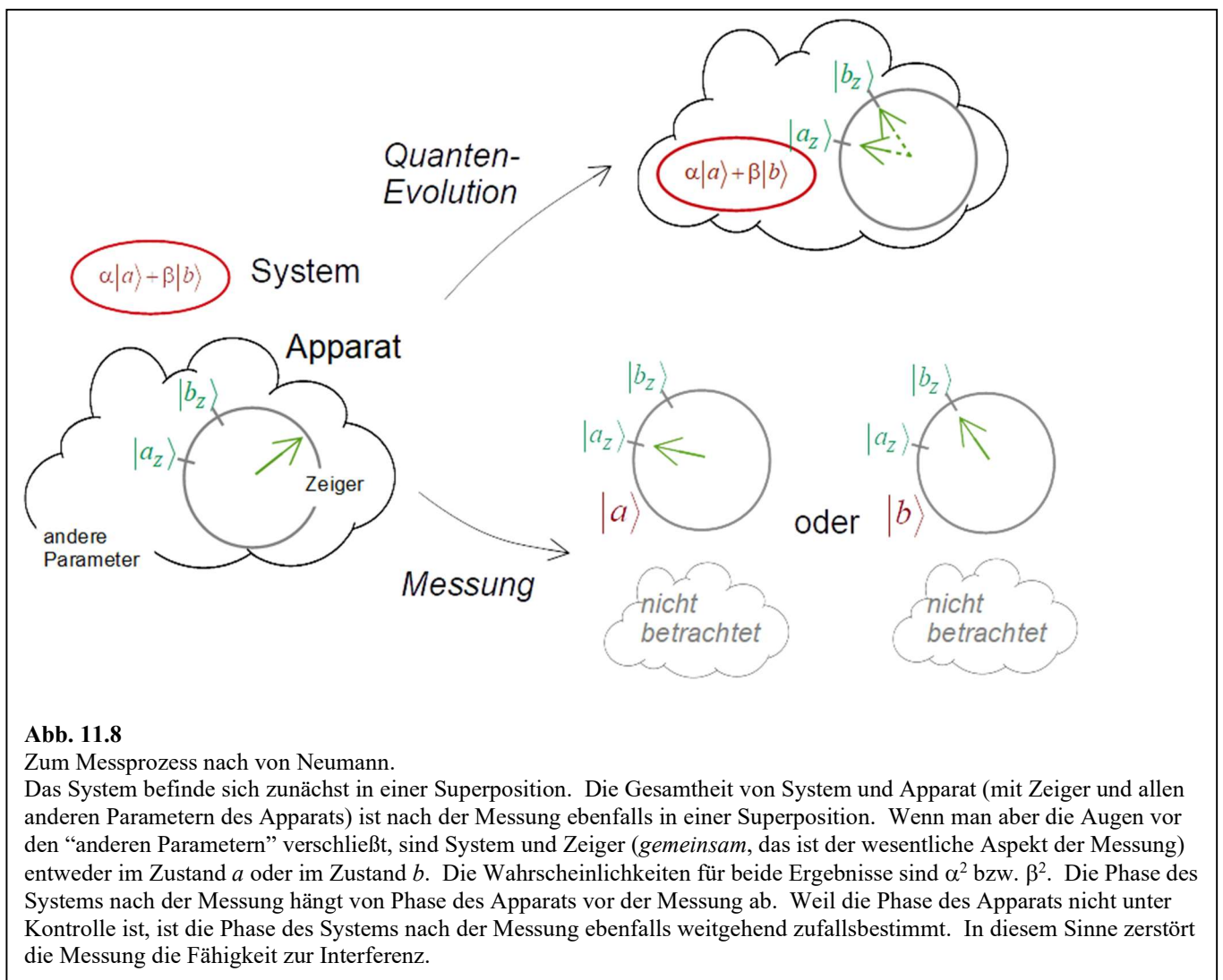


Abb. 11.8

Zum Messprozess nach von Neumann.

Das System befindet 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) entweder im Zustand a oder im Zustand b . Die Wahrscheinlichkeiten für beide Ergebnisse sind α^2 bzw. β^2 . Die Phase des Systems nach der Messung hängt von Phase des Apparats vor der Messung ab. Weil die Phase des Apparats nicht unter Kontrolle ist, ist die Phase des Systems nach der Messung ebenfalls weitgehend zufallsbestimmt. In diesem Sinne zerstört die Messung die Fähigkeit zur Interferenz.

11.6 Die Besonderheit des Messprozesses liegt in dem Ignorieren von Verschränkungen

Wir kommen noch einmal zum Messprozess zurück. Grundsätzlich läuft der Messprozess deterministisch ab. Wenn man in der Lage wäre, die vielfachen Verschränkungen des Systems mit dem Apparat zu verfolgen, könnte man den Vorgang in Gänze mit der Schrödinger-Gleichung beschreiben. Wenn man aber die Verschränkungen ignoriert und Aussagen über Teilsysteme trifft, kann man diese Teilaussagen nicht mehr mit der Schrödinger-Gleichung modellieren.¹¹⁰ Dann tritt das ein, was in Abschnitt 11.2 axiomatisch formuliert wurde (was aber nicht im Widerspruch zur Schrödinger-Gleichung steht).

Achtung: Gemäß dieser Sicht ist der Zufall im Messprozess ein scheinbarer Zufall im Sinne des deterministischen Chaos (so wie der Zufall im Wetter). Wenn alle Phasen des Apparats vor der Messung bekannt wären (und wenn man sehr gut rechnen könnte), dann wäre auch jedes einzelne Messergebnis vorhersehbar. Diese Sicht widerspricht der „many-worlds interpretation“. Diese Sicht stimmt Einstein zu, wenn er sagt „Gott würfelt nicht“.¹¹¹

11.7 Der Messprozess führt eine Emergenz herbei

Am Anfang der Thermodynamik wird ein Unterschied gemacht zwischen einer Mikrowelt und einer Makrowelt. Die Gesetze der Makrowelt sind grundlegend anders als die Gesetze der Mikrowelt. Zum Beispiel nimmt auf Makro-Ebene die Entropie im Laufe der Zeit zu, während die dynamischen Gesetze der Mikrowelt Zeitumkehr-invariant sind.¹¹² Der quantenmechanisch-klassisch Übergang wird im Folgenden in diesen Kontext gestellt. Beethoven war ein offenes Quantensystem, als er seine Neunte komponierte. Weder Beethovens Gesamt-Wellenfunktion noch die Orte und Impulse aller seiner Moleküle beschreiben diesen Vorgang adäquat. Die adäquate Sprache entstand, als die Bausteine des Systems auf einer höheren Systeme Muster erzeugten, die mit den Begrifflichkeiten der Bausteine nicht mehr effizient beschrieben werden konnten. Diese Sprache ist emergent. Hier ist die Rede von „schwacher Emergenz“. Die höhere Ebene mit der Sprache der Bausteine zu beschreiben wäre zwar mühsam, aber es wäre grundsätzlich möglich. Das Geschehen auf der höheren Ebene begründet sich voll und ganz aus der tieferen Ebene.

Die Thermodynamik ist emergent, weil man die Augen vor der Mikrowelt verschließt. Wenn man das tut, unterliegen die Makroparameter kleinen Zufälligkeiten. Weiterhin ist die Zeit-Umkehr-Invarianz verletzt, denn die Makroparameter bewegen sich stets hin zum thermodynamischen Gleichgewicht.

Der Messprozess führt zu einer Emergenz, weil man die Augen vor den Verschränkungen verschließt. Der kleinere Teil der Wirklichkeit, für den man sich interessiert, unterliegt anderen Gesetzen als die Quantensysteme als Ganze. In der Thermodynamik führt die Vielzahl der Mikrozustände immer dann zu recht präzisen Vorhersagen für die Makroparameter, wenn die Mikrozustände von System und Umgebung alle gleich wahrscheinlich sind. Dies ist die Ausgangshypothese der statistischen Mechanik. In der Quantenmechanik gibt es eine ähnliche Bedingung. In der QM lassen sich dann verlässliche Aussagen über die Mittelwerte aus vielen Messungen machen, wenn alle Phasen des Apparats aus Abb. 11.8 (Phasen relativ

¹¹⁰ Verschränkungen werden z.B. ignoriert beim Übergang von Glg. 20.32 zu Glg. 20.34.

¹¹¹ Etwa so ausgedrückt im Jahr 1926 in einem Brief an Niels Bohr: „Die Quantenmechanik ist sehr achtunggebietend. Aber eine innere Stimme sagt mir, daß das noch nicht der wahre Jakob ist. Die Theorie liefert viel, aber dem Geheimnis des Alten bringt sie uns kaum näher. Jedenfalls bin ich überzeugt, daß der nicht würfelt.“

1942 schreibt Einstein an Cornelius Lanczos: „Es scheint hart, dem Herrgott in die Karten zu gucken. Aber dass er würfelt und sich telepathischer Mittel bedient (wie es ihm von der gegenwärtigen Quantentheorie zugemutet wird), kann ich keinen Augenblick glauben.“ In Bezug auf die Telepathie widerspricht dieser Text Einsteins Unglauben. Wobei: Die Telepathie im engeren Sinne wird Alice und Bob durch das no-cloning Theorem verboten (Abschnitt 20.6). Von daher hat Einstein selbst in dieser Hinsicht recht, zumindest teilweise.

¹¹² Es gibt auch auf mikroskopischer Ebene eine kleine Verletzung der Zeit-Umkehr-Invarianz, aber diese hat nichts mit der Zunahme der Entropie im Laufe der Zeit zu tun. Siehe dazu auch Fußnote 144.

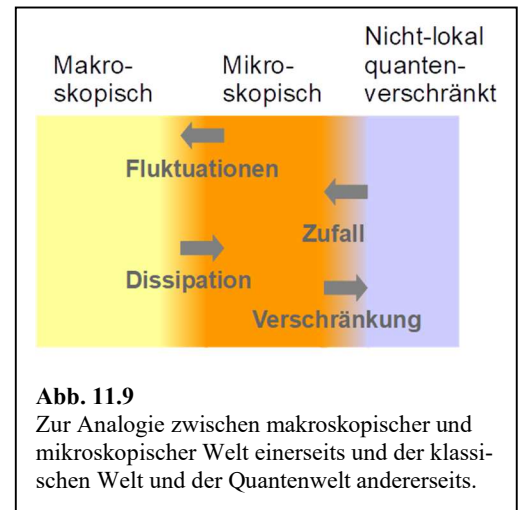
zu der Phase des Systems) vor der Interaktion mit dem System zufällig verteilt waren. Das mag nur teilweise der Fall sein, wenn der Apparat kurz vor der Messung schon einmal mit demselben System in Berührung gekommen ist. Weiterhin: Es gibt unvollkommene (partielle) Dekohärenz. Unvollkommene Messungen gibt es insofern nicht, als Messungen gemäß der axiomatischen Definition aus Abschnitt 11.2 die Erwartungswerte gemäß Glg. 11.1 herbeiführen. „Messungen“ implizieren gemäß Definition vollständige Dekohärenz.

In Abb. 11.9 werden der Mikro-Makro-Übergang und der quantenmechanisch-klassisch-Übergang in einen gemeinsamen Kontext gestellt. Unter den emergenten Sachverhalten sind:

- Weil jede Wechselwirkung die Phase in unvorhersehbarer Weise verändert, wird die Phase für die zeitliche Entwicklung von Mittelwerten bedeutungslos. Die klassische Mechanik kommt ohne Phase aus. Insbesondere unterliegt klassische Materie nicht der Interferenz.
- Die Newton'schen Gesetze sind verschieden von der Schrödinger-Gleichung. Die Bewegung gemäß der Newton'schen Gesetze wird mit der Methode der Molekulardynamik modelliert (MD, Abschnitt 19.5). 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 befindet sich das Proton aber doch auf beiden Seiten gleichzeitig. Diese Möglichkeit wird von der Molekulardynamik nicht berücksichtigt.
- Messprozesse und Dekohärenz erzeugen oft eine Situation, bei der die robusten Ergebnisse des Prozesses lokale Ergebnisse sind. Quanten-Nichtlokalität (Abschnitt 20.5) spielt dann kaum eine Rolle. Bei Messungen werden oft Wellenpakete, die sich im Prozess eines Zerfließens befanden, zurückgesetzt und haben nach dem Messprozess eine Breite, die der Genauigkeit der Messung entspricht. Man spricht von „Lokalisation“.
- Aus Sicht der Informationstheorie ist die QM einfacher (und weniger interessant) als die klassische Mechanik, weil in der QM Informationen nicht kopiert werden können ohne die Quelle zu verändern. Dies ist der Inhalt des no-cloning Theorems (Abschnitt 20.6). 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, welches eine Voraussetzung für Komplexität ist.
- Das logische „ODER“ und die Addition von zwei Zahlen sind mit dem Vergessen verbunden. Wenn man nur weiß, dass die Aussage (A oder B) wahr ist, weiß man nicht ob die Aussagen A und B einzeln wahr waren. Nach der Addition zweier Zahlen kennt man nicht die Werte der Summanden. Das wirft die Frage auf, ob es eine Quantenlogik geben kann und ob Quantencomputer sinnvoll rechnen können. Darauf gehen Kasten 11.1 und Kasten 11.2 ein.

Merke

- Das Ignorieren von Verschränkungen im Messprozess führt zur klassischen Mechanik in ähnlicher Weise, wie in der Thermodynamik das Ignorieren der Mikrozustände zu einem scheinbar neuen Verhalten der Makroparameter führt.



- Weil die Phase der Teilsysteme sich bei vielen Messprozessen unkontrolliert verändert, geht die Fähigkeit zur Interferenz verloren (Dekohärenz).
- Messungen lokalisieren in Regel die vermessenen Partikel.
- Die Teilsysteme nach der Messung kann man als klassische, lokalisierte Teilchen (ohne Phase) approximieren. Diese Partikel gehorchen der Newton'schen Mechanik. Systeme aus vielen solchen Partikeln werden mit der Methode der Molekulardynamik modelliert.
- Die Fähigkeit zum Vergessen verlangt den quantenmechanischem Messprozess.
- Die klassischen Mechanik ist emergent. Sie beruht auf der QM, benutzt aber eine andere Sprache.

Kasten 11.1: Quantenlogik

Es ist versucht worden, logische Systeme zu entwerfen, die Quanten-kompatibel sind. Dazu werden logische Aussagen mit den Ergebnissen von Projektionsoperatoren identifiziert. Ein Projektionsoperator macht aus einem Zustand einen anderen Zustand mit einem Vorfaktor, welcher die Teilamplitude des Zielzustands am Ausgangszustand ist. Zunächst sind die Wahrheitswerte dann reelle Zahlen zwischen 0 und 1, statt 0 oder 1, wie in der gewöhnlichen Logik. Man spricht auch von "fuzzy logic". Das mag man noch interessant finden. Weiterhin gibt es aber keinen Projektionsoperator, welchen man einer Schlussfolgerung („Aus A folgt B“) zuordnen könnte. Deshalb gibt es auch keine Schlussregel. Die Schlussregel besagt das Folgende: Wenn erstens gilt „Aus A folgt B“ wenn zweitens die Aussage A zutrifft, trifft auch die Aussage B zu. Ein Beispiel: Gelte erstens: „Wer nicht am Tatort war, war nicht der Mörder.“ Gelte zweitens: „Der Gärtner war nicht am Tatort.“ Es folgt gemäß der Schlussregel: „Der Gärtner war nicht der Mörder“. Wenn man die Quantenlogik zu Anwendung bringt, muss der Gärtner sich Sorgen machen. Das Problem der fehlenden Schlussregel steht separat von der fuzzyness.

Die Quantenlogik hat mit der uns vertrauten Logik nicht viel zu tun. Quantencomputer können das logische UND umsetzen (Kasten 11.2), aber man kann nicht die gesamte Logik auf Quantencomputern implementieren. Die klassische Logik liegt von der Emergenz her recht weit oberhalb der Quantenmechanik.

Kasten 11.2: Quantencomputer können die Bool'sche Algebra umsetzen

Aus der Tatsache, dass Quantencomputer nicht vergessen können, folgt nicht ein Unvermögen zur Addition (obwohl nach einer Addition alleine die Werte der Summanden nicht mehr bekannt sind). Der Zusammenhang zwischen den Wahrheitstabellen der Bool'schen Algebra und der Addition wird zum Beispiel durch die Rechnung „ $1+1=10$ “ (in binären Zahlen ausgedrückt) hergestellt. Die erste Ziffer auf der rechten Seite dieser Gleichung entspricht dem logischen UND.

Betrachte die Wahrheitstabelle rechts. Wer irgendeine Zeile auf der rechten Seite kennt, kann rückwärts die vier Einträge links erschließen. Auf dem Weg von links nach rechts ist nichts vergessen worden. Das liegt daran, dass nicht nur das „UND“ errechnet wurde (Spalte 4, $A \wedge B$), sondern noch drei weitere Verknüpfungen. Quantencomputer muss man so betreiben, dass das eine Ergebnis, für das man sich interessiert, ausgelesen wird. Dieses eine Ergebnis kann das UND sein. Das Vergessen geschieht beim Auslesen, letzterer ein klassischer Prozess. Siehe dazu auch den letzten Spiegelstrich in Abschnitt 20.6.

Die 4×4 fetten Einträge der Tabelle rechts kann man als eine Matrix auffassen. Diese Matrix dreht das Koordinatensystem im Raum. Es ist eine „unitäre“ Matrix, welche Längen und Winkel erhält. Für unitäre Matrizen ist die Inverse gleich der Transponierten. Es gilt $U^{-1} = U^{*T}$, wobei die komplexe Konjugation hier trivial ist. (Prüfen Sie die Relation $U^{-1} = U^{*T}$ für diese Matrix nach. Zeigen sie dazu, dass $U^T:U = \text{Id}$ mit „:“ der Matrixmultiplikation und Id der Einheitsmatrix.)

Die zeitliche Entwicklung von Quantenzuständen wird durch unitäre Matrizen beschrieben. Man schreibt $\psi(t) = \exp(-i/\hbar \hat{H}t) \psi(t=0)$ mit „exp“ dem Matrix-Exponential. Die Matrix $\exp(-i/\hbar \hat{H}t)$ ist unitär. Grundsätzlich könnte man die Matrix der fetten Zahlen rechts als eine Rechnung auf einem Quantencomputer ablaufen lassen. Konkret arbeiten Quantencomputer allerdings etwas anders. Auch die Besonderheit der Quantenrechnungen – die sehr vielen parallel ablaufenden Rechnungen – sind von dem Diagramm rechts nicht berührt. Die große Anzahl der Rechnungen ergibt sich, weil auch Superpositionen verarbeitet werden.

Die Quantencomputer liegen von der Emergenz her direkt oberhalb des Übergangs von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik. Ein klassisches Steuergerät liest nur einen Teil der Ergebnisse der Quantenrechnung aus. Die anderen Ergebnisse werden dann vergessen.

A,B	$\bar{A} \wedge \bar{B}$	$A \wedge \bar{B}$	$A \wedge B$	$\bar{A} \wedge B$
1 1	0	0	1	0
1 0	0	1	0	0
0 1	0	0	0	1
0 0	1	0	0	0

Die vier rechten Spalten sind vier denkbare logische Operationen auf dem Zustand $\{A,B\}$. A und B sind Aussagen, die wahr (1) oder falsch (0) sein können. \wedge steht für „UND“. Der Balken über einem Buchstaben steht für die Negation.

12 Der Hilbert-Raum, Ritz'sches Variationsverfahren

12.1 Basis-Funktionen im Hilbert-Raum

Man könnte vermuten, dass in der Quantenchemie jedes Mal, wenn die Gleichung $\hat{H}\psi = E\psi$ auftritt, die Funktion ψ als eine Lösung dieser Eigenwertgleichung gesucht und gefunden wird. 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.

Auf einer etwas abstrakten Ebene lebt die QM in einem unendlich-dimensionalen Vektorraum, dem „Hilbert-Raum“. Die Vektoren in diesem Raum sind die Wellenfunktionen. Diese kann man paarweise addieren und man kann sie mit Skalaren multiplizieren, so wie Vektoren im Ortsraum auch. Es gibt eine inneres Produkt (entsprechend dem $\vec{a} \cdot \vec{b}$ aus dem Ortsraum), nämlich das Integral $\int \psi_a^* \psi_b d^3r = \langle \psi_a | \psi_b \rangle$. Es gibt Basis-Funktionen und es gibt Koordinaten-Darstellungen von Wellenfunktionen. Die Koordinaten sind die Koeffizienten der Entwicklung der Wellenfunktion nach den Basis-Funktionen. Den Operatoren entsprechen Matrizen (unendlich-dimensionale Matrizen). Den Eigenfunktionen entsprechen Eigenvektoren.

Wenn man diesen unendlich-dimensionalen Raum für die Quantenchemie nutzbar machen will, muss man ihn durch einen Raum mit endlich vielen Dimensionen approximieren. Man geht aus von einem gewissen Satz von „Basis-Funktionen“ ϕ_i und schreibt die approximative Lösung als

Glg. 12.1

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

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.

Ein gewisses technisches Problem ist, dass in quantenchemischen Rechnungen das innere Produkt $\int \psi_a^* \psi_b d^3r = \langle \psi_a | \psi_b \rangle$ sehr oft vorkommt. Es kommt auch das Integral $\int \psi_a^* \hat{H} \psi_b d^3r = \langle \psi_a | \hat{H} | \psi_b \rangle$ sehr oft vor. Man kann an Rechengeschwindigkeit gewinnen, wenn die Integrale $\langle \psi_a | \hat{H} | \psi_b \rangle$ analytisch (statt numerisch) berechnet werden. Dazu muss man die Basis-Funktionen geeignet wählen. Die Gauß-Funktionen und Abwandlungen von Gauß-Funktionen lassen eine solche analytische Integration zu („Gaussian product theorem“). Das ist ihr großer Vorteil und deshalb werden sie vielfach als Basis-Funktionen gewählt (Abb. 12.1).

Eine Randbemerkung: Man könnte vermuten, dass die Energie-Eigenfunktionen ein günstiger Satz von Basis-Funktionen seien, denn diese sind zueinander orthogonal in dem Sinn das $\langle i | j \rangle = \int \phi_i^* \phi_j dV = 0$ für $i \neq j$.¹¹³ Deshalb sind viele Integrale gleich null. Insbesondere gilt auch für $i \neq j$ die Relation $\langle i | \hat{H} | j \rangle =$

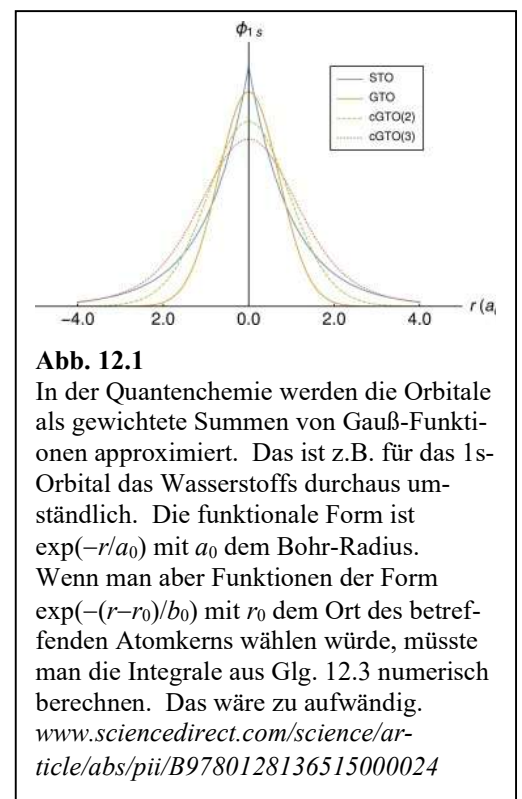


Abb. 12.1

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. 12.3 numerisch berechnen. Das wäre zu aufwändig. www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128136515000024

¹¹³ Dies ist ein zentraler Satz aus der Theorie der Hilbert-Räume. Die Eigenfunktionen von selbstadjungierten Operatoren sind zueinander orthogonal und die Eigenwerte sind reell.

$\int \phi_i^* \hat{H} \phi_j dV = E_j \int \phi_i^* \phi_j dV = 0$ mit E_j dem Energie-Eigenwert zu ϕ_j . Trotzdem wählt man die Gauß-Funktionen. Nicht-orthogonale Funktionensystem sind unhandlich aber nicht zwingend numerisch ineffizient.

12.2 Mischungswinkel

Wenn eine Überlagerung von nur zwei Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ vorliegt, kann man stets schreiben

Glg. 12.2

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

Die Entwicklungskoeffizienten sind also stets von der Form $\cos \phi$ und $\sin \phi$. Mit der Formulierung über den „Mischungswinkel“ wird erreicht, dass die neue Funktion normiert ist ($c_1^2 + c_2^2 = 1$). Wenn ein Messgerät erfragt, ob das Teilchen in Zustand $|1\rangle$ oder Zustand $|2\rangle$ ist, sind die beiden Wahrscheinlichkeiten $\cos^2(\phi)$ und $\sin^2(\phi)$. Wenn der Mischungswinkel klein ist und stetig anwächst, ist die Wahrscheinlichkeit für das Auffinden des zweiten Zustands quadratisch im Mischungswinkel und deshalb auch quadratisch in der Zeit. Dies wird in den Abschnitten 13.3 und 20.5 von Bedeutung sein.

12.3 Das Ritz'sche Variationsverfahren

Im Hilbert-Raum läuft die Suche nach ψ_{sol} auf eine Suche nach den Entwicklungskoeffizienten c_i hinaus. Für den Grundzustand führt das Ritz'sche Variationsverfahren weiter. Man berechnet für jeden Satz von Koeffizienten $\{c_i\}$ den Energie-Erwartungswert und ändert die Entwicklungskoeffizienten in der Weise, dass der Energie-Erwartungswert minimal wird. Diese Koeffizienten sind dann eine optimale Approximation der Lösung. Der Erwartungswert wird errechnet als.

Glg. 12.3

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^N c_i^* \phi_i \left| \hat{H} \right| \sum_{j=1}^N c_j \phi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_{i=1}^N c_i^* \phi_i \left| \sum_{j=1}^N c_j \phi_j \right. \right\rangle} = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j \langle j | \hat{H} | i \rangle}{\sum_{i,j} c_i^* c_j \langle j | i \rangle}$$

Beachten Sie, dass die Norm von ψ im Nenner steht. ψ braucht deshalb für die Zwecke dieser Rechnung nicht normiert zu sein. Das ist günstig, wenn man die Entwicklungskoeffizienten frei variieren will. Die rechte Seite ist der *Ritz-Quotient*. Zur Minimierung von $\langle E \rangle$ kommen ausgereifte Algorithmen zum Einsatz.¹¹⁴

Merke

- Man kann Wellenfunktionen als Vektoren in einem unendlich dimensionalen Vektorraum (dem Hilbert-Raum) auffassen. Dann wird aus $\langle \psi_a | \psi_b \rangle$ ein inneres Produkt. Aus den Operatoren werden Matrizen. Aus den Eigenfunktionen werden Eigenvektoren.

¹¹⁴ Solche Algorithmen werden auch genutzt, wenn man ein Modell (z.B. eine Gerade) an bestimmte Daten anfitet. Die Software wählt die Parameter des Modells (z.B. den Achsenabschnitt und die Steigung der Gerade) so, dass die Summe der Abweichungsquadrate zwischen Daten und Modell minimal wird. Diese Summe heißt bisweilen χ^2 . In Excel heißt diese Fit-Routine „Solver“. Für komplizierte Modelle muss man der Fit-Routine bisweilen Startwerte für die Suche mitgeben. Andernfalls findet die Routine das globale Minimum von χ^2 nicht. Verbesserungen der Algorithmen aus jüngerer Zeit machen Startwerte für die Suche immer öfter überflüssig.

Ganz allgemein ist die Suche nach einem Minimum von unübersichtlichen Funktionen (allgemeiner: die „Optimierung“) eine zentrale Stärke des machine learning.

- In der Quantenchemie werden Wellenfunktionen oft als Superpositionen von bestimmten, günstig zu wählenden Basis-Funktionen geschrieben.
- Weil Gauß-Funktionen und Abwandlungen von Gauß-Funktionen eine analytische Integration von Termen der Form $\int \phi_j^* \hat{H} \phi_i d^3r$ erlauben, sind diese Funktionen günstige Basis-Funktionen.
- Auf der Suche nach einer guten Approximation für die Lösung der Schrödinger-Gleichung variiert man die Entwicklungskoeffizienten $\{c_i\}$ in der Weise, dass ein möglichst kleiner Energie-Erwartungswert resultiert.

13 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,¹¹⁵ vermuten wir, dass die Lösungen aus Superpositionen von bestimmten Basis-Funktionen bestehen und berechnen die Erwartungswerte. Gemäß dem 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 im einfachsten Fall ergeben.¹¹⁶

Wir wählen zwei Beispiele, nämlich das Stickstoff-Atom im Ammoniak und das Elektron im H_2^+ -Ion (links bzw. rechts in Abb. 13.1). 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 einen oszillierenden elektrischen Dipol dar und koppelt deshalb gut an elektromagnetische Strahlung an. Diese Überlegung führt zum Übergangs-Dipolmoment und zu den Auswahl-Regeln.
- Häufiges Messen verzögert den Übergang des Stickstoff-Atoms von links nach rechts („watchdog effect“).

13.1 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“ (englisch auch: „umbrella inversion“).¹¹⁷ Das Stickstoff-Atom, welches hin und her tunnelt, ist nicht in einem stationären Zustand, will sagen: nicht in einem Energie-Eigenzustand.^{118,119} Die Lösung von $\hat{H}\psi = E\psi$ führt zu einer Wellenfunktion, die sich über beide Mulden erstreckt.

¹¹⁵ Die Schrödinger-Gleichung für ein einfaches Doppelmulden-Potential lösen wir direkt in Abschnitt 21.4.

¹¹⁶ 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.

¹¹⁷ Für tertiäre Amine (NR_3 wobei die Reste R alle verschieden sind) führt die pyramidale Inversion dazu, dass die Substanzen stets als Enantiomeren-Gemisch vorliegen. Das Tunneln macht aus einem Molekül sein Spiegelbild.

¹¹⁸ Das Stickstoff-Atom darf man gemäß der Born-Oppenheimer-Approximation (Abschnitt 6.1) durch eine einzige Wellenfunktion beschreiben, obwohl es aus einem Kern und 14 Elektronen zusammengesetzt ist.

¹¹⁹ Diese Umkehr des Regenschirms wird von allen Atomen gemeinsam vorgenommen. Weil das Stickstoff-Atom so schwer ist, bewegen sich vor allem die H-Atome.

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.

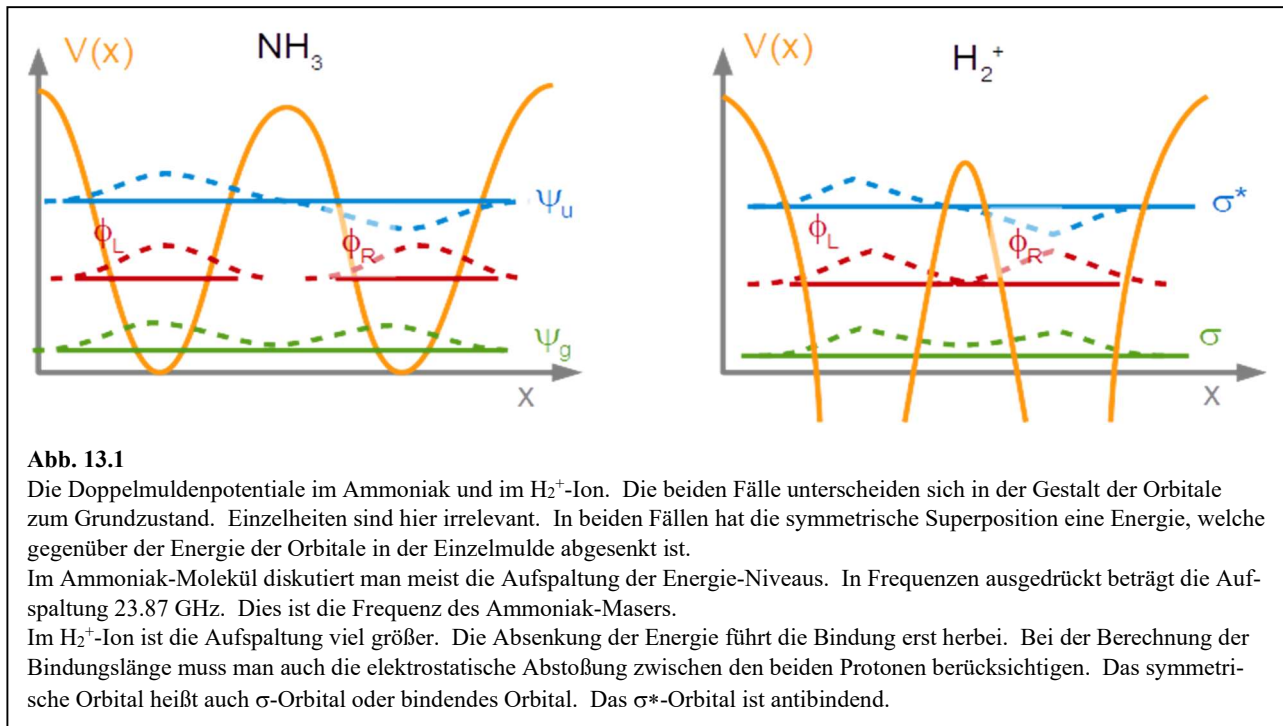


Abb. 13.1

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 23.87 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.¹²⁰ 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. 13.1

$$\psi_g = \phi_L + \phi_R$$

$$\psi_u = \phi_L - \phi_R$$

L und R stehen für „Links“ und „Rechts“, g und u stehen für „gerade“ und „ungerade“ (synonym zu „symmetrisch“ und „antisymmetrisch“). „Gerade“ und „ungerade“ sind auch im Englischen etabliert. Die Normierungskonstanten wurden unterschlagen. Die antisymmetrische (ungerade) Lösung ist erlaubt, obwohl das Problem symmetrisch unter $x \rightarrow -x$ ist.¹²¹ Das liegt daran, dass die Phase einer einzelnen Wellenfunktion in der QM nicht definiert ist. Wenn wir die Symmetrie anwenden, geschieht mit der ungeraden Wellenfunktion das folgende:

Glg. 13.2

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

¹²⁰ Die Gestalt der Lösungen in der Einzelmulde ist für dieses Argument unwichtig.

¹²¹ 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 der Gruppen.

Der Term ganz rechts beschreibt dieselbe Wellenfunktion wie der Term links. Siehe dazu auch Abb. 13.2.

Der Energie-Erwartungswert der symmetrischen Lösung ist

Glg. 13.3

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

In Schritt 2 sind wir zur Bra-Ket-Schreibweise übergegangen. In Schritt 4 wurden lediglich Terme umbenannt. In Schritt 5 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. 13.4

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

Zunächst zum Nenner. In weiten Teilen dieses Skripts werden zwecks kompakter Notation die Normierungskonstanten unterschlagen. Wenn man die $\{c_i\}$ variiert, muss dies unter der Randbedingung geschehen, dass niemals halbe Elektronen entstehen. Weil $\langle L \rangle + |R\rangle$ und $\langle L \rangle - |R\rangle$ nicht normiert sind, müssen man die Normierung bei der Berechnung des Erwartungswertes nachholen (siehe auch Glg. 12.3). Der Term S im Nenner ist das „Überlapp-Integral“.

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. (Das macht nur für das H_2^+ -Ion Sinn, weil nur dort die Potentiale außerhalb der Töpfe Null sind. Weiterhin ist für das Ammoniak-Molekül der Beitrag der kinetischen Energie nicht vernachlässigbar.¹²²) Wir legen den Energie-Nullpunkt auf das Vakuum-Niveau. Dann sind die Werte von $V_R(x)$ und $V_L(x)$ negativ.

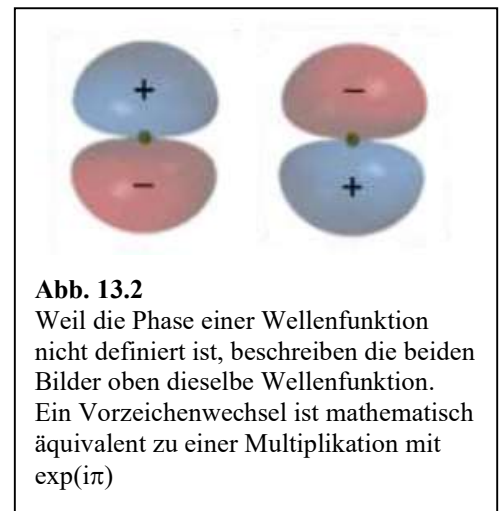


Abb. 13.2
Weil die Phase einer Wellenfunktion nicht definiert ist, beschreiben die beiden Bilder oben dieselbe Wellenfunktion. Ein Vorzeichenwechsel ist mathematisch äquivalent zu einer Multiplikation mit $\exp(i\pi)$

¹²² Die kinetische Energie ist höher für die antisymmetrischen Superposition. Die kinetische Energie korreliert mit dem gemittelten quadrierten Gradienten der Wellenfunktion. Das sieht man durch partielle Integration:

$$\langle E_{kin} \rangle = \int_A^B \psi^* \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi dx = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\left[\psi^* \nabla \psi \right]_A^B - \int_A^B \nabla \psi^* \nabla \psi dx \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \int_A^B |\nabla \psi|^2 dx$$

Es wurde benutzt, dass $\psi^* \nabla \psi$ am Rand Null ist. Der gemittelte quadrierte Gradient ist für die symmetrische Superposition kleiner, weil für diese die Wellenfunktion zwischen den Mulden flach verläuft.

Etwas allgemeiner: Der Text unter Glg. 13.8 könnte missverstanden werden dahingehend, dass das Resonanzintegral K strikt immer der eine Grund für das Auftreten der kovalenten Bindung sei. Auch die Delokalisierungs-Energie (verknüpft mit der kinetischen Energie) und weiterhin die Elektronegativität spielen eine Rolle.

Damit ergibt sich für H_{LL} :

Glg. 13.5

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

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 Term beschreibt ein kleines Absinken der Energie durch die Gegenwart des zweiten Potentialtopfes. Das Vorzeichen von J wurde in Glg. 13.5 so gewählt, dass der Wert J positiv ist.

Die Auswirkung 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. 13.6

$$H_{LR} = 2 \int \phi_L V_L \phi_R dx = -K$$

K führt den Namen „Resonanz-Integral“. Der Faktor 2 ergibt sich aus der Symmetrie. Auch hier wurde das Vorzeichen so gewählt, dass K einen positiv Wert hat. K ist vom Betrag her wesentlich größer als J , weil im Integrand die Größe $\phi_L \phi_R$ statt der Größe ϕ_L^2 auftritt. Dass K überhaupt auftritt, ist Konsequenz der Tatsache, dass das Partikel sich gleichzeitig rechts und links aufhält.

Kasten 13.1: Der Ammoniak-Maser

Der Übergang zwischen dem symmetrischem und dem antisymmetrischen Zustand des Ammoniaks hat eine gewisse historische Bedeutung erlangt im Kontext des Ammoniak-Masers ($\lambda = 12.7$ mm, $\nu = 23.87$ GHz). Man erzeugt zunächst einen Ammoniak-Molekülstrahl. Weil das Molekül im antisymmetrischen Zustand etwas größer ist im symmetrischen, hat das Molekül im antisymmetrischen Zustand eine höhere Polarisierbarkeit (Abschnitt 3.8). In einem inhomogenen elektrischen Feld teilt sich der Strahl deshalb in zwei Teilstrahlen auf. 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 18.2). 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.

Beim Ammoniak kommt das Resonanz-Integral nicht zu Anwendung. Wenn man in den Gleichungen Glg. 13.3 und Glg. 13.4 das Überlapp-Integral im Nenner vernachlässigt, gelangt man zu

Glg. 13.7

$$\begin{aligned} E_g - E_{\text{Einzelmulde}} &\approx -H_{LR} \\ E_u - E_{\text{Einzelmulde}} &\approx +H_{LR} \end{aligned}$$

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 $\nu = 23.87$ GHz und $\lambda = 1.27$ mm. Der Ammoniak-Maser macht sich diese Aufspaltung zunutze (Kasten 13.1).

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

Glg. 13.8

$$E_g - E_{\text{Einzelmulde}} \approx \frac{-J - K}{1 + S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$E_u - E_{\text{Einzelmulde}} \approx \frac{-J + K}{1 - S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Ein weiterer wichtiger Unterschied gegenüber NH_3 ist der Umstand, dass die Absenkung der Energie von ψ_g gegenüber der Einzelmulde die Bindung erst herbeiführt. Das 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. 13.3 zeigt die Energien als Funktion des Abstands zwischen den Protonen R .

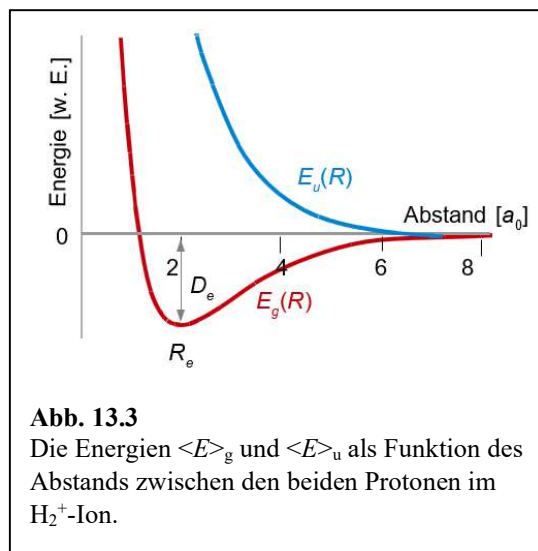


Abb. 13.3
Die Energien $\langle E \rangle_g$ und $\langle E \rangle_u$ als Funktion des Abstands zwischen den beiden Protonen im H_2^+ -Ion.

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, 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. Die Situation ist in Abb. 13.4 unten skizziert. Ionen in Elektrolyten sind von Gegenionenwolken umgeben in etwa so, wie die Protonen von Elektronen umgeben sind. Eine Gegenionenwolke ist eine erhöhte Wahrscheinlichkeitsdichte 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.¹²³ 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 Integral auf das sowohl ϕ_L als auch ϕ_R im Integranden enthalten würde. Es tritt kein Resonanz-Integral auf und es gibt keine Anziehung zwischen gleichsinnig geladenen Ionen.¹²⁴

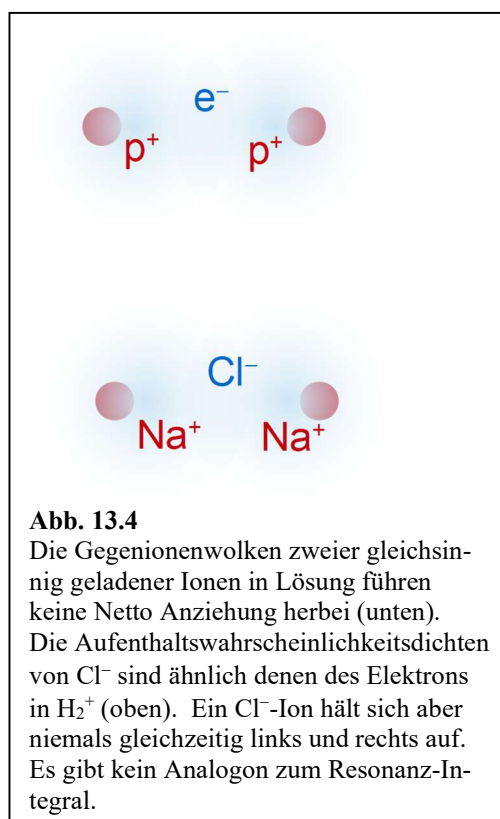


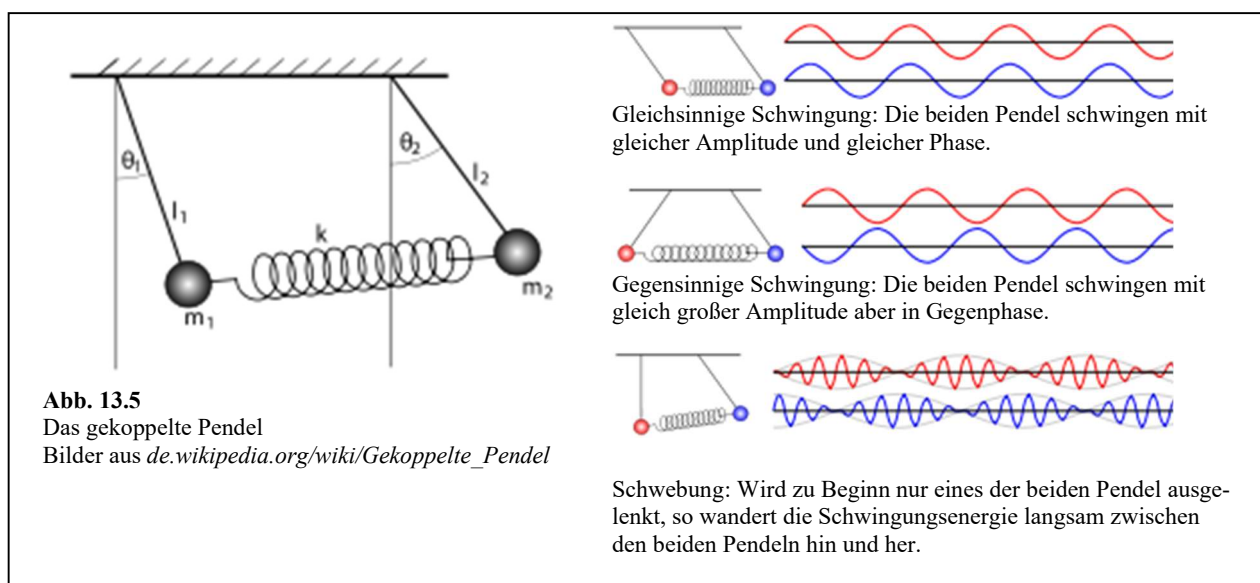
Abb. 13.4
Die Gegenionenwolken zweier gleichsinnig geladener Ionen in Lösung führen keine Netto Anziehung herbei (unten). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten von Cl^- sind ähnlich denen des Elektrons in H_2^+ (oben). Ein Cl^- -Ion hält sich aber niemals gleichzeitig links und rechts auf. Es gibt kein Analogon zum Resonanz-Integral.

¹²³ Wir erinnern an den Unterschied zwischen Mesomerie und Tautomerie. Im Benzol befinden sich die π -Elektronen auf allen C-C Bindungen gleichzeitig (Mesomerie). In Polypeptiden springt das Proton schnell zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff hin und her (Keto-Enol-Tautomerie).

¹²⁴ Attraktive Wechselwirkungen zwischen gleichsinnig geladenen Objekten gibt es. Sie sind besonders stark zwischen zylindrischen Objekten und sie sind besonders stark, wenn der Elektrolyt multivalente Ionen wie Ca^{2+} oder Al^{3+} enthält. DNA-Stränge bilden bisweilen spontan Bündel aus.

Diese Anziehung kann man aber nicht mit einer mean-field-theory verstehen. In einer mean-field-theory werden die Partikel

Das Doppelmulden-Potential hat ein klassisches Analogon in den gekoppelten Pendeln, dargestellt in Abb. 13.5. 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 π sein. Wenn sie π ist, schwingen die Pendel gegeneinander. Die Phase 0 entspricht dem geraden Orbital, die Phase π (also eine gegensinnige Bewegung) entspricht dem ungeraden Orbital. Die gegensinnige Schwingung hat eine erhöhte Frequenz. Die gleichsinnige Schwingung hat allerdings keine gegenüber der Einzelschwingung abgesenkte Frequenz. An dieser Stelle ist die Analogie unvollständig.



Wenn man zu den zwei Potentialtöpfen einen dritten hinzufügt, spalten beide Niveaus erneut auf und man erhält vier Niveaus (statt drei Niveaus). Allgemein ist die Anzahl der Niveaus 2^N (statt $2 \times N$). Das ist wichtig, wenn Elektronen in Metallen über viele Potentialtöpfe hinweg delokalisiert sind. Dann entstehen exponentiell viele Niveaus und diese vielen Niveaus liegen so dicht, dass man von „Bändern“ spricht (Abschnitt 2.4, Abb. 2.10).

Die Bindung im H_2^+ -Ion hat in Bezug auf Einfachheit eine gewisse Sonderstellung. Schon beim neutralen H_2 -Molekül gibt es Komplikationen und Approximationen ohne Ende. Die beiden Elektronen können im Singulett- oder im Triplett-Zustand vorliegen (Abschnitt 18.1). Seit es leistungsfähige Algorithmen der Computer-Chemie gibt, schreiten viele Lehrende vom H_2^+ -Ion zur Computer-Chemie voran und hoffen, dass diese Programme korrekt rechnen – auch beim H_2 -Molekül. Ähnlich ist es bei der Hückel-Theorie des Benzols, die früher ein Kernbestandteil der Lehre war. Die Hückel-Theorie des Benzols macht Annahmen, die vom Ergebnis der Rechnung gerechtfertigt werden. Ohne das Ergebnis zu kennen, würde

durch ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten ersetzt. Die Diskussion oben und die Diskussion der Bindung in H_2^+ -Ion erfolgte im Rahmen einer mean-field-theory. Um die Netto-Anziehung zwischen gleichsinnig geladenen Objekten zu verstehen, muss man die instantanen Korrelationen zwischen Positionen verschiedener Ionen berücksichtigen. Auf solche Korrelationen wird auch in Abschnitt 19.3 eingegangen. Sie sind auch in der Quantenchemie von einer gewissen Bedeutung.

man bei diesen Annahmen die Stirn runzeln. Heute wollen sich viele Lehrende durch das Hückel-Modell des Benzols nicht mehr hindurch mühen.

Merke

- Für ein symmetrisches Doppelmulden-Potential kann man aus den Lösungen zu den Einzelmulden-Potentialen durch Superposition eine symmetrische und eine antisymmetrische approximative Lösung zum Doppelmulden-Potential konstruieren.
- Die symmetrische Lösung hat eine geringere Energie als die Lösung zum Einzelmulden-Potential.
- Für das H₂⁺-Ion führt diese Absenkung der Energie die kovalente Bindung herbei.
- Die kovalente Bindung kann man nur quantenmechanisch verstehen insofern, als das Elektron sich an beiden Atomen gleichzeitig aufhalten muss.

13.2 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 Wahrscheinlichkeitsdichte gegeben als

Glg. 13.9

$$\begin{aligned} \rho(r,t) &= |\psi(r) \exp(-i\omega t)|^2 \\ &= \psi^*(r) \exp(i\omega t) \psi(r) \exp(-i\omega t) = \psi^*(r) \psi(r) \end{aligned}$$

Die Zeitabhängigkeit verschwindet bei der komplexen Konjugation von exp(-iωt).

Dies ist anders bei Elektronen, die sich in zwei Orbitalen gleichzeitig aufhalten. Sei die Wellenfunktion zum Zeitpunkt t = 0 gegeben als φ_L. Diese Funktion ist nicht Eigenfunktion zum Hamilton-Operator. Wir zerlegen sie nach Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator:

Glg. 13.10

$$\psi_L(x,t) = \psi_g(x) \exp(-i\omega_g t) + \psi_u(x) \exp(-i\omega_u t)$$

Für die Ladungsdichte (proportional zur Wahrscheinlichkeitsdichte) ergibt sich

Glg. 13.11

$$\begin{aligned} \rho(x,t) \propto & \psi_g^2(x) + \psi_u^2(x) + \\ & + \psi_g^* \psi_u \exp(-i(\omega_u - \omega_g)t) + \psi_g \psi_u^* \exp(i(\omega_u - \omega_g)t) \end{aligned}$$

Wir haben ausmultipliziert und bei den Mischtermen eine Zeitabhängigkeit gefunden. Nachdem ψ_g und ψ_u beide reell sind, können wir die Sterne für die komplex Konjugation weglassen. Wir führen die Variable Δω = ω_u - ω_g ein. Weiter nutzen wir die Euler-Gleichung (Glg. 4.5) und erhalten

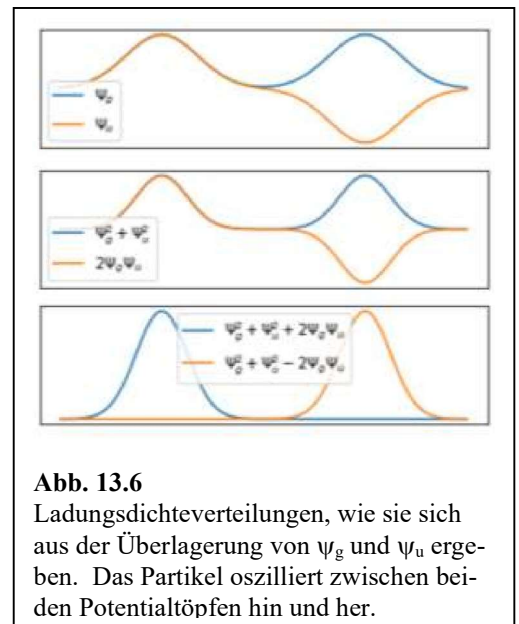


Abb. 13.6 Ladungsdichteverteilungen, wie sie sich aus der Überlagerung von ψ_g und ψ_u ergeben. Das Partikel oszilliert zwischen beiden Potentialtöpfen hin und her.

$$\rho(x, t) \propto \psi_0^2 \left(\left| \psi_g(x) \right|^2 + \left| \psi_u(x) \right|^2 + \psi_g \psi_u 2 \cos(\Delta\omega t) \right)$$

Es wurde „ \propto “ geschrieben statt „ $=$ “ weil ψ_g und ψ_u nicht normiert sind. Abb. 13.6 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. (Siehe dazu auch Abschnitt 4.13, wo Superpositionen von Energie-Eigenzuständen gleichförmig bewegte Partikel darstellen.) Die Frequenz der Oszillation ist gerade die Differenz der Frequenzen der symmetrischen und der antisymmetrischen Lösung. Diese oszillierende Ladung ist eine Dipol-Antenne mit der Frequenz $\Delta\omega$.

Dieses Resultat berührt einen recht allgemeinen Sachverhalt im Kontext der *Kopplung*. Die räumliche Nähe der beiden Potentialmulden koppelt die beiden Zustände ϕ_L und ϕ_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 ϕ_L und ϕ_R . Die Übergänge sind oft ebenso wichtig wie die Lage der Energie-Eigenzustände. Nachdem die Frequenz der Oszillation zu $\langle \phi_L | \hat{H} | \phi_R \rangle$ proportional ist, heißt $\langle \phi_L | \hat{H} | \phi_R \rangle$ auch „Transfer-Integral“. Eine ähnliche Situation findet man z.B. auch bei der sogenannten „Spin-Bahn-Kopplung“ (Abschnitt 16.3). 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 Bahn-Drehimpuls herbeiführen kann, falls der Drehimpuls bei $t = 0$ ganz beim Spin liegt, und dass sie so die Triplet-Phosphoreszenz (einen optischen Übergang) ermöglicht (Abschnitt 18.1). Denselben Zusammenhang macht man sich in der NMR bei der COSY-Methode zunutze. Kopplungen zwischen Spins sieht man als Aufspaltung in den Spektren.¹²⁵ 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.

Merke

- Wenn der Ausgangszustand ϕ_L ist, tunnelt das Stickstoff-Atom zwischen beiden Mulden hin und her.
- Kopplungen rufen stets sowohl Übergänge zwischen den gekoppelten Zuständen als auch eine Aufspaltung der Energie-Niveaus hervor.

13.3 Der Watchdog-Effekt (Quanten-Zeno-Effekt)

Messungen nehmen bisweilen einen systematischen (statt eines 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

¹²⁵ Die Linienaufspaltung sieht man nur, wenn das System kohärent zwischen den beiden gekoppelten Zuständen hin und her wechseln kann. Die – möglicherweise gemittelte – Rate des Übergangs kann man immer bestimmen.

Glg. 13.13

$$p_R(t) = \left| \langle \phi_R | \psi_L(t) \rangle \right|^2$$

Mit $\psi_L(t)$ ist die Wellenfunktion gemeint, welche bei $t = 0$ identisch zu ϕ_L ist. Diese Wellenfunktion bildet den oszillierenden Dipol (Abschnitt 13.2). Auswertung von Glg. 13.13 ergibt

Glg. 13.14

$$\begin{aligned} p_R(t) &= \left| \langle \phi_R | \left(\frac{1}{2} |\psi_g\rangle \exp\left(-i\left(\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right) + \frac{1}{2} |\psi_u\rangle \exp\left(-i\left(\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right) \right) \right|^2 \\ &= \frac{1}{4} \left| \langle \phi_R | \left(|\psi_L + \psi_R\rangle \exp\left(-i\left(\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right) + |\psi_L - \psi_R\rangle \exp\left(-i\left(\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right) \right) \right|^2 \end{aligned}$$

$\Delta\omega$ ist die Frequenz der Oszillation. ω_0 ist die Frequenz von ϕ_L und ϕ_R . Wir benutzen $\langle \phi_R | \phi_R \rangle \approx 1$ und $\langle \phi_R | \phi_L \rangle \approx 0$:

Glg. 13.15

$$\begin{aligned} p_R(t) &\approx \frac{1}{4} \left| \langle \phi_R | \left(|\psi_R\rangle \exp\left(-i\left(\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right) - |\psi_R\rangle \exp\left(-i\left(\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right) \right) \right|^2 \\ &= \frac{1}{4} \left| \exp\left(-i\left(\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right) - \exp\left(-i\left(\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}\right)t\right) \right|^2 \\ &= \frac{1}{4} \left| \exp(-i\omega_0 t) \left(\exp\left(-i\frac{\Delta\omega}{2}t\right) - \exp\left(i\frac{\Delta\omega}{2}t\right) \right) \right|^2 \\ &= \frac{1}{4} \left| 2i \sin\left(\frac{\Delta\omega}{2}t\right) \right|^2 = \sin^2\left(\frac{\Delta\omega}{2}t\right) \end{aligned}$$

Wir beschränken uns im Folgenden auf kleine Zeiten $t^* \ll \Delta\omega^{-1}$. Für $t < t^*$ kann man den Sinus in Glg. 13.14 Taylor-entwickeln als

Glg. 13.16

$$p_R(t) = \sin^2\left(\frac{\Delta\omega}{2}t\right) \approx \left(\frac{\Delta\omega}{2}t\right)^2$$

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, $p_R(2\tau)$, etwa doppelt so groß, wie die Wahrscheinlichkeit nach einer einzelnen Messung:

$$p_R(2\tau) \approx 2 \left(\frac{\Delta\omega}{2} \tau \right)^2$$

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. Im Laufe der nächsten 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. 13.7 illustriert. Erstens wird aus dem quadratischen Anstieg der Wahrscheinlichkeit ein linearer Anstieg. Zweitens ist die Steigung dieser linearen Funktion umso kleiner, je kürzer die Intervalle zwischen den Messungen sind. Im Grenzfall von $\tau \rightarrow 0$ findet das Tunneln gar nicht mehr statt. Eine quantitative Überprüfung dieser Sachverhalte ist mit Ionen in Ionenfallen geschehen. Dass Messungen das Tunneln stören, kennt man aus der Tieftemperatur-Physik. In Gläsern tunneln bisweilen Atome oder Atomgruppen zwischen zwei benachbarten Potentialmulden hin und her. Bei ganz tiefen Temperaturen – nur dort – wird dieses Tunneln nicht gestört und es bilden sich die „two-level-systems“ aus (die Analoga von ψ_g und ψ_u), die sich in der Wärmekapazität der betreffenden Materialien bemerkbar machen. Etwas allgemeiner sind eine ganze Reihe von Quantenphänomenen nur bei tiefen Temperaturen beobachtbar, weil bei höheren Temperaturen die thermische Bewegung des Materials vielfache Messprozesse und nachfolgend Dekohärenz herbeiführen.

Aus Glg. 13.16 folgt auch, dass die Raten von vielen Übergängen von $\Delta\omega^2$ und damit vom Quadrat des Transfer-Integrals (von $|\langle\phi_L|\hat{H}|\phi_R\rangle|^2$) abhängen. Deshalb skaliert die Effizienz des Übertrags einer Magnetisierung zwischen Spins gemäß dem nuclear-Overhauser-effect (NOE) in der NMR wie $1/r^6$, obwohl die Dipol-Dipol-Kopplung wie $1/r^3$ skaliert (mit r dem Abstand der beiden Spins). Der NOE ist ein „molecular ruler“.

Merke

- Häufige Messungen reduzieren die Tunnelwahrscheinlichkeit.
- Folgend Glg. 13.16 hängen Übergangsraten oft quadratisch von der Stärke der Kopplung ab.

13.4 Das Tunneln im α -Zerfall führt zu einem Zeit-gerichteten Prozess

Im Unterschied zum Doppelmulden-Potential geschieht das Tunneln im α -Zerfall von innen nach außen aber niemals von außen nach innen. Im Ammoniak ist die Wellenfunktion des hin und her oszillierenden Stickstoff-Atoms nicht stationär. Der Zeitanteil ist verschieden von $\exp(-i\omega t)$. Gleichwohl ist die Bewegung periodisch und Zeit-Umkehr-invariant. Beim α -Zerfall kehrt der Helium-Kern nicht zurück. Was außen mit ihm geschieht, ist nicht bekannt. Er verschwindet in einer Vielzahl von Möglichkeiten, für die

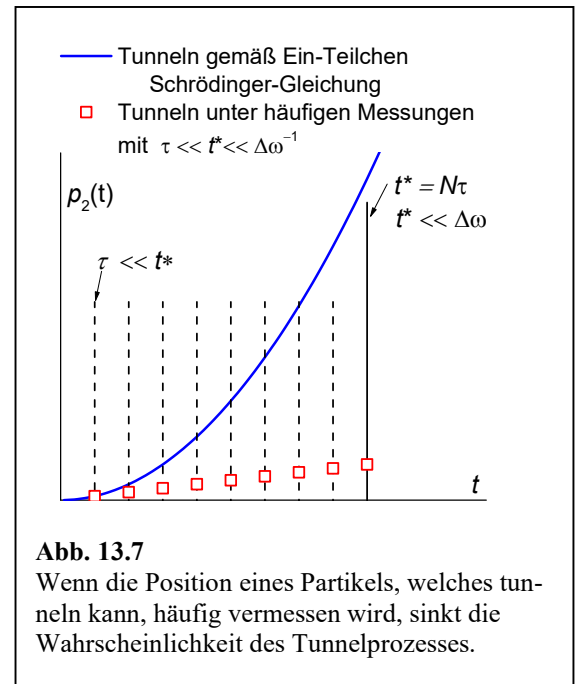


Abb. 13.7

Wenn die Position eines Partikels, welches tunneln kann, häufig vermessen wird, sinkt die Wahrscheinlichkeit des Tunnelprozesses.

man sich nicht interessiert. Ähnliches passiert mit der kinetischen Energie einer Kugel in einem viskosen Medium, welche in Wärme gewandelt wird ohne dass man die Einzelheiten verfolgen kann oder will.

Wenn man über viele radioaktive Kerne mittelt, hängt die Wahrscheinlichkeit, das α -Teilchen im Kern vorzufinden, wie $\exp(-kt)$ von der Zeit ab. k ist die Zerfallsrate. Dieses Zeitgesetz definiert einen Zeitpfeil, will sagen, einen Unterschied zwischen Vergangenheit und Zukunft. Dieses Zeitgesetz kann man als emergent auffassen. Es entsteht, wenn man die Schrödinger-Gleichung einerseits und das Ignorieren eines komplizierten Zielzustands ohne Wiederkehr (genauer: mit einer extrem langen Wiederkehrzeit) andererseits zusammenführt. Diese Emergenz ist verschieden von der Emergenz im Messprozess. Es handelt sich nicht in erster Linie um ein Ignorieren von Verschränkungen.

Einige weitere Bemerkungen:

- Der Term $\exp(-kt)$ ist nicht der Zeitanteil einer Wellenfunktion. Man kann ihn als die Zeitabhängigkeit eines Elements einer Dichtematrix auffassen (Abschnitt 20.7).
- In diesem Sinne ist auch die Fluoreszenz ein Zeit-gerichteter Prozess. Das emittierte Photon verschwindet in einer Vielzahl von Möglichkeiten, die nicht betrachtet werden.
- Das Quantenchaos wie besprochen im Umfeld von Abb. 7.5 steht von diesem Argument separat.

Merke

- Wenn Systeme an ein unbekanntes Äußeres ankoppeln, aus welchem es keine Wiederkehr gibt, kommt es zu einem Unterschied zwischen Vergangenheit und Zukunft (einem Zeitpfeil).

14 Linienstärken in der optischen Absorption

14.1 Übergangs-Dipolmoment und Auswahlregeln

Zwischen den Termschemata und der Spektroskopie stehen die Auswahlregeln (siehe auch Abschnitt 10). Nicht jeder Pfeil, mit dem man zwei Zustände eines Termschemas verbinden könnte, wird auch als Linie in der IR- oder UV-Vis-Spektroskopie beobachtet. Eine Linie wird nur beobachtet, wenn das Übergangs-Dipolmoment dieses Paares von Zuständen ungleich Null ist.

Eine Übergang ist nur dann elektrisch Dipol-erlaubt, wenn die kohärente Überlagerung der beiden Zustände eine oszillierende Dipol-Antenne darstellt. Das oszillierende Dipolmoment wird mit dem Dipol-Operator errechnet (siehe auch Glg. 15.13):

Glg. 14.1

$$\vec{\mu}_{el} = -e\vec{r}$$

Das Dipolmoment wurde als Vektor geschrieben, weil es drei Komponenten gibt ($\hat{\mu}_{el,x}$, $\hat{\mu}_{el,y}$ und $\hat{\mu}_{el,z}$).

Weil ψ_g und ψ_u reell sind, können im Folgenden die Sterne für die komplexe Konjugation entfallen. Das oszillierende Dipolmoment errechnet sich als:

Glg. 14.2

$$\begin{aligned} \mu(t) &= \frac{1}{4} \int (\psi_g e^{i\omega_g t} + \psi_u e^{i\omega_u t}) q x (\psi_g e^{-i\omega_g t} + \psi_u e^{-i\omega_u t}) dV \\ &= \frac{1}{4} \left(\int \psi_g e^{i\omega_g t} q x \psi_g e^{-i\omega_g t} dV + \int \psi_g q x \psi_u e^{-i(\omega_u - \omega_g)t} dV + \right. \\ &\quad \left. \int \psi_u q x \psi_g e^{i(\omega_u - \omega_g)t} dV + \int \psi_u e^{i\omega_u t} q x \psi_u e^{-i\omega_u t} dV \right) \\ &= \frac{1}{4} \left(0 + \int \psi_g q x \psi_u dV e^{i\Delta\omega t} + \int \psi_u q x \psi_g dV e^{-i\Delta\omega t} + 0 \right) \\ &= \frac{1}{2} \int \psi_g q x \psi_u dV \cos(\Delta\omega t) = \frac{1}{2} \mu_{TDM} \cos(\Delta\omega t) \end{aligned}$$

Der Faktor 1/4 entsteht wegen $\phi_L \approx (\psi_g + \psi_u)/2$. Beachten Sie, dass der Dipolmoment-Operator ein q enthält statt einem $-e$ (vergleiche Glg. 15.14). q ist die Partiaalladung des Stickstoff-Atoms im Ammoniak-Molekül. Im letzten Schritt wurde das Übergangs-Dipolmoment μ_{TDM} eingeführt.

Es gibt noch ein Problem: Für das Doppelmulden-Potential ist einsichtig, dass die oszillierende Ladungsverteilung zu einem oszillierenden Dipolmoment führt. Das ist nicht immer so. Es könnte auch ein oszillierendes Quadrupolmoment sein. Nur wenn die Überlagerung von Ausgangs- und Endzustand ein oszillierender elektrischer Dipol ist, sind die Absorption und die Emission von Licht effizient. Für oszillierende magnetische Dipole oder oszillierende elektrische Quadrupole kommt es ebenfalls zu Absorption und Emission, aber diese Prozesse sind weniger effizient.

Nochmals die Definition des Übergangs-Dipolmoments:

Glg. 14.3

$$\langle \vec{\mu}_{TDM,2 \leftarrow 1} \rangle = \int \psi_2^* (-e\vec{r}) \psi_1 dV$$

Nur wenn das Übergangs-Dipolmoment ungleich null ist, koppelt der Übergangszustand an elektrische Dipol-Strahlung an. Die Koppelung zwischen einem oszillierenden Dipolmoment und einem elektrischen Feld, welches bei der gleichen Frequenz oszilliert, wird in Quelle ¹²⁶ vorgerechnet. Wenn das Übergangs-Dipolmoment verschwindet, heißt der Übergang „verboten“. Andernfalls heißt er „erlaubt“ (genauer: „elektrisch-Dipol-erlaubt“).

Wenn eine Linie erlaubt ist, unterliegen Absorption und stimulierte Emission ganz ähnlichen Regeln. Achtung: Die spontane Emission unterliegt anderen Regeln. Insbesondere ist die Wahrscheinlichkeit für die spontane Fluoreszenz proportional zur dritten Potenz der Frequenz.

Übungsaufgabe: Zeigen Sie, dass der Übergang $3 \leftarrow 1$ für das Kastenpotential verboten ist. Benutzen Sie, dass das Integral einer ungeraden Funktion über einen symmetrischen Integrationsbereich verschwindet.

Einige weitere Bemerkungen:

- Die SI-Einheit von Dipolmoment (und auch des Übergangs-Dipolmoment) ist Coulomb×Meter (Cm). Gebräuchlich ist das Debye („D“). Es gilt $1 \text{ D} = 3.33 \times 10^{-30} \text{ Cm}$. 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 $1\text{D}/e \approx 0.28 \text{ \AA}$ 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 oft solvatochrom, will sagen: Die Farbe des Moleküls in Lösung hängt von der Polarität des Lösungsmittels ab.

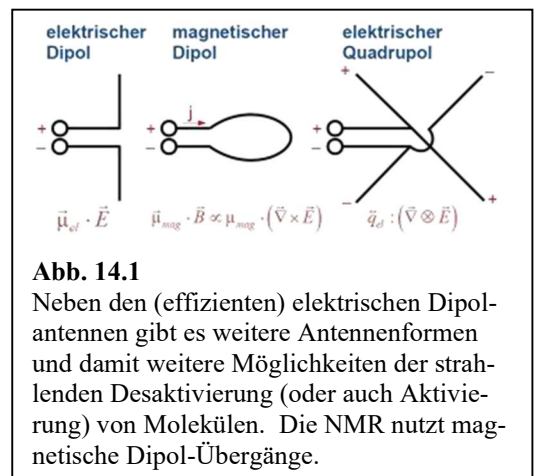


Abb. 14.2

William Huggins entdeckte 1864 im planetarischen Nebel NGC 6543 (Katzenaugennebel, Sternbild Drache) 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 gefundenes Element, das „Nebulium“, vor. Erst 1927 identifizierte Ira S. Bowen die vermeintlichen Nebulium-Linien als verbotene Linien des doppelt ionisierten Sauerstoffs. Diese verbotenen Linien werden nur bei den sehr geringen Dichte von Gasnebeln beobachtet, weil andernfalls die Stoßabregung der Emission zuvorkommt.

¹²⁶ qudev.phys.ethz.ch/content/science/BuchPhysikIV/PhysikIVch15.html

- Der Übergang $3 \leftarrow 1$ im Kastenpotential hat zwar kein Übergangs-Dipolmoment, 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. 14.1). Ähnliches gilt für magnetische Dipol-Übergänge (wichtig in der NMR). Dazu gibt es mit Nebulium eine interessante historische Randnotiz (Abb. 14.2). 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).
- Magnetische Dipol-Übergänge spielen eine große Rolle in der optischen Spektroskopie an Biomolekülen. Chirale Substanzen drehen die Polarisation des Lichts, solange sie nicht als Enantiomeren-Gemisch mit gleichen Anteilen von rechtshändigen und linkshändigen Molekülen vorliegen. Weil die Natur Moleküle mit definierter Händigkeit hervorbringt, kann man aus dem Vorliegen von optischer Rotation auf einen biologischen Ursprung schließen. Ein berühmtes Beispiel ist der Rohrzucker. Optische Rotation tritt auf, wenn eine Lösung verschiedene Brechungsindizes für rechts-zirkulares und links-zirkulares Licht hat. Verwandt mit der optischen Rotation ist der Circular dichroismus (CD). Hier ist die Absorption (statt des Brechungsindex) von der Drehrichtung des Lichts abhängig. Sowohl die optische Rotation als auch der Circular dichroismus verlangen, dass bei der betreffenden Wellenlänge ein elektrischer Dipol-Übergang und ein magnetischer Dipol-Übergang parallel erfolgen. Die quantitative ab-initio Modellierung gilt als schwierig. In der Regel verlässt man sich auf empirisch ermittelte "finger prints". Die α -Helix, das β -Faltblatt und andere strukturelle Motive von Proteinen hinterlassen charakteristischen Signaturen im CD-Spektrum.
- 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 Übergänge an die betreffende Anregung ankoppeln. Die Natur der externen Anregung ist in der IR-Spektroskopie (elektrische Dipol-Übergänge) und der Raman-Spektroskopie (Kasten 14.1) verschieden. Eine Schwingung ist Raman-aktiv, wenn sich die Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung ändert. Für zentrosymmetrische Moleküle sind die Schwingungsübergänge entweder „Raman-aktiv“ oder „IR-aktiv“, aber nicht beides.

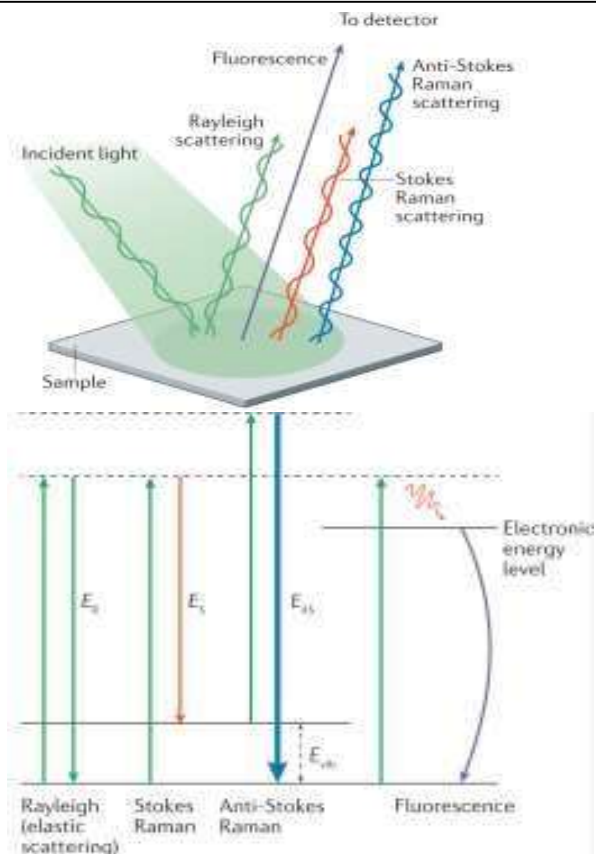
Merke

- Für Orbitale ist die Ladungsverteilung stationär. Nur eine Überlagerung von verschiedenen Orbitalen mit verschiedenen zugeordneten Frequenzen führt zu oszillierenden Ladungsverteilungen.
- Wenn die oszillierende Ladungsverteilung mit einem Übergangs-Dipolmoment μ_{TDM} verknüpft ist, bildet der Übergang-Zustand eine elektrische Dipol-Antenne. Dann ist der betreffende Übergang „elektrisch Dipol-erlaubt“.
- μ_{TDM} ist bisweilen null. Oft hat dieses seinen Grund in einer Symmetrie. Die Linie heißt dann „verboten“. Die betreffenden Regeln sind die „Auswahlregeln“.
- Es gibt auch magnetische Dipol-Übergänge. Diese sind ineffizienter als elektrische Dipol-Übergänge. Sie werden in der Astronomie beobachtet (wo in den Molekülwolken aufgrund der geringen Dichte die Stoßabregung selten ist, Abb. 14.2). Magnetische Dipol-Übergänge spielen in der NMR eine Rolle.
- Es gilt $\mu_{\text{TDM}} = \langle \psi_{\text{final}} | \mu | \psi_{\text{ini}} \rangle$. Im Unterschied dazu ist das statische Dipolmoment gegeben als $\langle \mu \rangle = \langle \psi | \mu | \psi \rangle$.

Kasten 14.1: 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 elektronische Polarisierbarkeit sich während der Schwingung ändert. Für zentrosymmetrische Moleküle sind Moden entweder IR-aktiv oder Raman-aktiv, nicht beides. Raman-Spektroskopie benötigt einen intensiven Laserstrahl und gute Detektoren, denn der Effekt per se ist schwach. Insbesondere kann ein Raman-Spektrum leicht durch Fluoreszenz (auch verursacht 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.

S. Mosca et al. *Nature Reviews Methods Primers* 1, Nr. 1 (2021): 21. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00019-0>.



14.2 Effekte des lokalen Felds, Polarisationsvolumen, dielektrische Spektroskopie

Wir berichten zunächst die Lorentz-Lorenz-Gleichung

$$\frac{3(n^2 - 1)}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{3(n^2 - 1)}{n^2 + 2} \bar{V} = \frac{N_A \alpha}{\epsilon_0}$$

Glg. 14.4

α ist mikroskopische elektronische Polarisierbarkeit, $\epsilon_0 = 8.8 \times 10^{-12} \text{ C}/(\text{Vm})$ ist die Permeabilität des Vakuums. M ist das Molekulargewicht in g/mol und ρ ist Dichte in Einheiten von g/m^3 . n ist der Brechungsindex. Beide Seiten haben die Einheit Volumen pro Mol.¹²⁷ Wir betrachten zunächst ein verdünntes Gas mit $n \approx 1$. Dann vereinfacht sich Glg. 3.16 zu

$$n^2 - 1 = \frac{1}{\bar{V}} \frac{N_A \alpha}{\epsilon_0}$$

Glg. 14.5

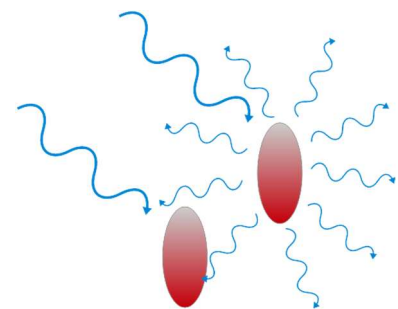


Abb. 14.3 Das lokale optische Feld am Ort eines Moleküls hat einen Beitrag von den Sekundärwellen, welche von den Nachbar-Molekülen ausgehen. Es ist nicht gleich dem externen optischen Feld. Die quantitative Berechnung des lokalen Feldes ist schwierig.

¹²⁷ α hat die Dimension $(\text{Cm})/(\text{Vm})$.

Um zu beweisen, dass der Brechungsindex so wie in Glg. 14.5 beschrieben mit der elektronischen Polarisierbarkeit zusammenhängt, müsste man die Maxwell-Gleichungen bemühen. Das tun wir hier nicht. Wie man weiß, ist der Brechungsindex von der Größenordnung 1. Wenn der Raum Materie enthält, ist n etwas größer als 1, aber n ist selten größer als 3. Das liegt daran, dass die Größe $N_A\alpha/e_0$ in etwa dem Molvolumen der kondensierten Phase entspricht. Dies wird in Abschnitt Glg. 3.16 ausgehend vom Bohr-Modell plausibel gemacht. Die Größe $N_A\alpha/e_0$ heißt auch „Polarisationsvolumen“.

Glg. 14.4 unterscheidet sich von Glg. 14.5 durch den Faktor $3/(n^2+2)$. Dieser Faktor berücksichtigt das lokale Feld. Der Faktor $(n^2+2)/3$ heißt auch „local field factor“. Er wird in Glg. 14.11 als f bezeichnet. f ist der Quotient aus dem lokalen Feld und dem eingestrahlten (externen) Feld. Der local field factor führt dazu, dass der Brechungsindex in kondensierter Materie etwas größer ist, als er gemäß Glg. 14.5 sein sollte (will sagen: als er wäre, wenn die lokalen Felder keine Rolle spielen würden.) Weil die Relation $f = (n^2+2)/3$ nur approximativ gültig ist, ist die Stärke einer IR-Linie nicht strikt Mengen-proportional, so wie das in der NMR der Fall ist. (In der NMR sind die Effekte des lokalen Feldes klein, weil magnetische Dipolübergänge ineffizient sind.)

Die Erweiterung von Glg. 14.4 auf kleinere Frequenzen führt den Namen Clausius-Mosotti Relation

Glg. 14.6

$$\frac{3(\varepsilon - 1) M}{\varepsilon + 2 \rho} = \frac{N_A \alpha_{tot}}{\varepsilon_0}$$

Die Dielektrizitätskonstante ε ist komplex und hängt von der Frequenz ab. Für optische Frequenzen ist $\varepsilon = n^2$. α_{tot} beinhaltet alle Formen der Polarisierbarkeit. α_{tot} schließt die Orientierungs-Polarisation und die Atom-Polarisation mit ein. Eine Atom-Polarisation entsteht, wenn ganze Atome sich bewegen, so wie dies in IR-Spektroskopie der Fall ist. Die Orientierungs-Polarisation wenn Moleküle mit permanentem Dipolmoment eine Vorzugsorientierung aufweisen. Bei optische Frequenzen können die Orientierungs-Polarisation und die Atom-Polarisation dem schnell oszillierenden elektrischen Feld nicht folgen, so dass sie nicht zum Brechungsindex beitragen.

Die Dielektrizitätskonstante ε bestimmt man aus der Kapazität C von Kondensatoren. Für die Kapazität eines Plattenkondensators gilt die Formel $C = \varepsilon\varepsilon_0 A/d$ mit A der Fläche der Platte und d dem Abstand zwischen den Platten. Für Kondensatoren mit einer Geometrie abweichend von den parallelen Platten wird die Größe A/d von einem Geometrie-Faktor (bisweilen „Zellkonstante“ genannt) ersetzt. Die Bestimmung von $\varepsilon(\omega)$ und die Interpretation dieser Spektren ist Gegenstand der Dielektrischen Spektroskopie.

Merke

- Für Gase ist $n^2 - 1$ proportional zur elektronischen Polarisierbarkeit α .
- Die Größe $N_A\alpha/\varepsilon_0$ ist ein Volumen vergleichbar mit dem Molvolumen der kondensierten Phase des betreffenden Stoffes. α/ε_0 ist in etwa das Molekülvolumen.
- In kondensierter Materie ist lokale Feld ist größer als das externe Feld. Der local-field-factor wird approximativ durch die Lorentz-Lorenz-Gleichung beschrieben.

14.3 Zu den Linienstärken

Zunächst präzisieren wir den Begriff der Linienstärke. Betrachte einen Behälter, welcher 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. 14.7

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I$$

α ist der Extinktions-Koeffizient. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist

Glg. 14.8

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

Man kann Glg. 14.8 invertieren zu

Glg. 14.9

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

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.¹²⁸ Weil die photothermische und die photoakustische¹²⁹ Spektroskopie auf der Detektion von Wärme (statt der transmittierten Intensität) aufbauen, sind sie nur auf Absorption empfindlich.

Es sei auf einen Unterschied zwischen stark absorbierenden Medien und Metallen hingewiesen. In stark absorbierenden Medien schwingen die Elektronen verzögert zum Licht mit einer relativen Phase von kleiner als 90° . In Metallen schwingen die Elektronen *gegen* das Licht, also mit einer relativen Phase von etwa 180° .¹³⁰ Dies führt zu einem exponentiellen Abfall der Welle, nicht jedoch zur Dissipation der Energie. Metalle reflektieren die Welle, statt sie zu absorbieren.

Die Eindringtiefe der Welle ist auch in Fällen von starker Absorption selten kleiner als die Wellenlänge λ (entspricht also niemals einigen wenigen Molekülmessern). Das liegt daran, dass der Brechungsindex nicht viel größer als 1 ist (siehe die Bemerkungen unter Glg. 14.5). Dies gilt auch für den Imaginärteil von n . Ausgehend von $k = n\omega/c = (n' + in'')\omega/c$ sieht man, dass der Imaginärteil des Wellenvektors k'' von der Größenordnung ω/c ist. Die Zerfallslänge des Feldes ($1/k''$) ist nicht viel kleiner als $\lambda/2\pi$.

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

Glg. 14.10

$$I = I_0 10^{-\epsilon c x}, \quad \epsilon = \frac{1}{c x} \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

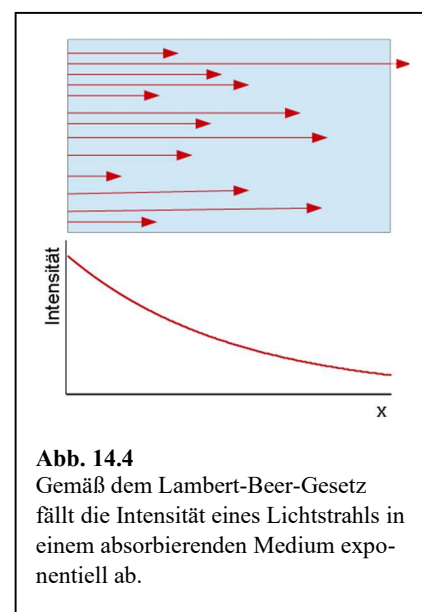


Abb. 14.4
Gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz fällt die Intensität eines Lichtstrahls in einem absorbierenden Medium exponentiell ab.

¹²⁸ Absorption führt nicht strikt immer zu einer Wärmeentwicklung. Es kann auch zu nachfolgender Fluoreszenz kommen.

¹²⁹ Bei der photoakustischen Spektroskopie macht man sich zunutze, dass eine periodische Wärmeausdehnung eine Schallwelle auslöst.

¹³⁰ Ein Schwingen der Elektronen gegen die externe Anregung kann nur bei hohen Frequenzen in der Nähe einer Resonanz vorkommen. Quasi-statisch würde dies einer negativen Polarisierbarkeit entsprechen.

c ist die Konzentration, meist in Einheiten von mol/L. c ist *nicht* etwa die Lichtgeschwindigkeit. Verwechseln sie nicht dieses ϵ mit der Dielektrizitätskonstanten. Starke Farbstoffe haben molare Extinktionskoeffizienten von einigen $10\,000\text{ cm}^{-1}\text{L/mol}$.

Der Logarithmus in Glg. 14.10 ist dann von besonderer Bedeutung, wenn die Transmission nahe bei null liegt. Wenn man die Transmission 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.)

In der Nähe einer Absorptionslinie hängen der Extinktionskoeffizient und der dekadische molare Extinktionskoeffizient stark von der Frequenz ab. Die Einzelheiten werden durch die Linienform gegeben.¹³¹ Es ist günstig, über die Linie zu integrieren. Wir folgen Ref. 1 und geben zunächst ein Ergebnis an, welches gilt, wenn der Übergang zwischen zwei nicht-entarteten Zuständen abläuft und wenn stimulierte Emission vernachlässigt werden kann (dort Glg. 4.16b).

Glg. 14.11

$$\int \frac{\epsilon}{\nu} d\nu = f^2 \frac{1}{3} \frac{N_A}{1000 \ln(10)} \frac{4\pi^2}{nhc} |\vec{\mu}_{TDM}|^2 = 108.86 \left(\frac{f^2}{n} \right) |\vec{\mu}_{TDM}|^2 \frac{\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}}{\text{D}^2}$$

Wir kommentieren Glg. 14.11 in Spiegelstrichen:

- Dass die Linienstärke von elektrischen Dipol-Übergängen wie $|\vec{\mu}_{TDM}|^2$ skaliert (quadratisch statt linear), geht auf das $\Delta\omega^2$ in Glg. 13.16 zurück. Um dies formal korrekt aufzuarbeiten, müsste man die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung bemühen. In Prosa ausgedrückt, führt das Lichtfeld eine Kopplung zwischen dem Grund-Zustand und dem angeregten Zustand herstellt (ähnlich der Kopplung im Doppelmulden-Potential, Abschnitte 13.2 und 13.3). Die Stärke der Kopplung ist proportional zu $\vec{E} \cdot \vec{\mu}_{TDM}$ mit \vec{E} dem elektrischen Feld. Die Mathematik verläuft ähnlich wie beim Doppelmuldenpotential. Insbesondere oszilliert das Atom unter speziellen Bedingungen zwischen dem Grund-Zustand und dem angeregten Zustand hin und her. Dies sind die „Rabi-Oszillationen“. Es wechseln dann Absorption und stimulierte Emission ab. Rabi-Oszillationen verlangen aber erstens extrem monochromatisches Licht und zweitens eine ungestörte Wechselwirkung zwischen Atom und Licht. Eine Störung könnte z.B. die spontane Fluoreszenz sein.

In aller Regel tritt eine Störung ein, lange bevor ein Zyklus der Rabi-Oszillationen durchlaufen wurde. Dann gilt $\Delta\omega\tau/2 \ll 2\pi$. Die Zeit τ bis zur Störung sei „Dekohärenz-Zeit“ genannt. Wenn man Glg. 13.16 auf diese Situation überträgt, sagt sie vorher, dass die Absorptionswahrscheinlichkeit quadratisch von der Stärke der Kopplung abhängt, denn $\sin^2(\Delta\omega\tau/2) \approx (\Delta\omega\tau/2)^2$. Die Absorptionswahrscheinlichkeit skaliert deshalb wie $|\vec{\mu}_{TDM}|^2$. Gemäß Glg. 13.16 hängt die Absorptionswahrscheinlichkeit vom Quadrat der mittleren Zeit bis zur Störung ab. Die Absorptionswahrscheinlichkeit pro Einheitszeit hängt dann

¹³¹ Es seien verschiedene Beiträge zu Linienbreite genannt

- Die Doppelverbreiterung entsteht aus der Bewegung der Moleküle entlang der Sichtlinie.
- Die Druckverbreiterung wird durch eine Vielzahl von Stößen hervorgerufen.
- Eine Linie ist heterogen verbreitert, wenn Nachbarmoleküle in kondensierter Materie einen variablen Einfluss auf die Position der Linie nehmen.
- Die "homogene Linienbreite" resultiert vor allem (aber nicht nur) aus der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustands gemäß $\Delta E\Delta t > \hbar/2$.

immer noch linear von der Zeit bis zur Störung ab. Das mag erstaunen, aber so ist es. Häufige Störungen lassen den Peak einer Absorptionslinie sinken. Sie lassen aber gleichzeitig die sogenannte „homogene Linienbreite“ steigen (siehe den Text unter Glg. 4.12).¹³² Das Integral des Extinktionskoeffizienten über die Linie hängt dann nicht mehr von der mittleren Zeit bis zur Störung ab und diese Zeit erscheint deshalb auch nicht in Glg. 14.11.

- Der Faktor f^2 berücksichtigt den Umstand, dass das lokale elektromagnetische Wechselfeld in kondensierter Materie wegen der von den Nachbarmolekülen gestreuten Strahlung verschieden vom externen Lichtfeld ist). Mit diesem Problem befasst sich auch die Lorentz-Lorenz-Gleichung (Glg. 14.4 in Abschnitt 14.2), die aber nur eine Approximation ist. Weil das lokale Feld schlecht verstanden ist, ist die Linienstärke in der IR-Spektroskopie an kondensierter Materie nur in etwa Mengen-proportional. In dieser Hinsicht ist die NMR günstiger, denn dort sind die Sekundärwellen schwächer. Die NMR basiert auf der schwachen magnetischen Wechselwirkung der Moleküle mit der Radiowelle (siehe dazu auch Glg. 3.10).
- Manche Lehrbücher schreiben Glg. 14.11 in einer Form, bei der auf der linken Seite $\int \epsilon(\nu) d\nu$ steht. Dann muss auf der rechten Seite im Zähler den Term ν_{21} (die Frequenz des Übergangs) eingefügt werden. $\int \epsilon(\nu) d\nu$ heißt dann „integrale Linienstärke“. Die Schreibweise aus Glg. 14.11 hat zwei Vorteile. Erstens sind die elektronischen Absorptionen von Molekülen oft vibronisch verbreitet. Das ν unter dem Integral überstreicht dann einen weiten Bereich und man macht einen Fehler, wenn man es durch die feste Frequenz ν_{21} ersetzt. Zweitens darf man in Glg. 14.11 links die Variable ν ungestraft durch ω , $\check{\nu}$ oder auch durch die Energie $E = h\nu$ ersetzen, weil ν , ω , $\check{\nu}$ oder E auf der rechten Seite nicht auftreten. Eine Weisheit aus der Algebra: „Bei Variablen, über die integriert wird, ist es egal wie sie heißen.“ Wenn man links schreibt $\int \epsilon(\nu) d\nu$ und dann von ν zu $\tilde{\nu} = \nu/c$ übergeht, muss man rechts ein c in den Zähler einfügen denn $d\nu = c d\tilde{\nu}$. Diese (rein algebraische) Komplikation wird vermieden, wenn man links in Glg. 14.11 schreibt $\int \epsilon/\nu d\nu$ (statt $\int \epsilon d\nu$).
- Der Faktor $1/1000$ rechts entsteht, weil die Konzentration in mol/L angegeben wird statt in mol/m³. Die SI-Einheit wäre mol/m³.
- Der Faktor $1/3$ rechts entsteht aus der Mittelung über alle Orientierungen von $\vec{\mu}_{\text{TDM}}$. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional zu $|\vec{E} \cdot \vec{\mu}_{\text{TDM}}|^2 = |\vec{E}|^2 |\mu_{\text{TDM}}|^2 \cos^2\theta$ mit θ dem Winkel zwischen \vec{E} und $\vec{\mu}_{\text{TDM}}$. Für isotrope Medien ist $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$.¹³³
- Der Faktor $\ln(10)$ entsteht bei der Umrechnung vom natürlichen zum dekadischen Logarithmus.
- Der Faktor $4\pi^2/(nhc)$ entsteht aus der Umrechnung von der Anzahldichte der Photonen in die Intensität des Lichts und weiterhin aus der Umrechnung von der Absorptionswahrscheinlichkeit in die inverse Abklinglänge der Strahlung.

Soweit zu der Stärke der Linie, wenn es einen einzelnen besetzten Ausgangs-Zustand und einen einzelnen unbesetzten Ziel-Zustand gibt. Auf dem Weg zu den experimentell beobachteten Linienstärken sind weitere Dinge zu berücksichtigen:

¹³² Es gibt zwei verschiedene Arten von Störungen. Es kann ein System aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand relaxieren. Es kann aber auch die feste Phasenbeziehung zwischen den beiden Teilen der kohärenten Überlagerung von Grundzustand und angeregtem Zustand verloren gehen. Danach ist Überlagerung nicht mehr kohärent. Die Relaxationszeiten, die diesen beiden Prozessen zugeordnet sind, heißen „longitudinal“ (T_1) und „transversal“ (T_2). Beide nehmen einen Einfluss auf die homogene Linienbreite. T_1 und T_2 spielen auch im Kontext der NMR eine Rolle (Abschnitt 20.8).

¹³³ $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos^2 \theta \cdot 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta} = \frac{\int_1^{-1} \cos^2 \theta d(\cos \theta)}{\int_1^{-1} d(\cos \theta)} = \frac{[(1/3) \cos^3 \theta]_1^{-1}}{[\cos \theta]_1^{-1}} = \frac{-1/3 - 1/3}{-1 - 1} = \frac{1}{3}$

- Die Stärke einer Linie hängt davon ab, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Ausgangs-Zustand besetzt ist. Dies wurde schon im Kontext der Rotations-Schwingungs-Spektren am Ende von Abschnitt 7 diskutiert.
- Die Stärke einer Linie hängt davon ab, ob die Absorption durch eine stimulierte Emission partiell kompensiert wird. Man könnte die Aussage im letzten Spiegelstrich präzisieren: Die Absorptionswahrscheinlichkeit hängt ab von der *Differenz* der Besetzungszahlen zwischen 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 $\exp(-\Delta\varepsilon/(k_B T)) = \exp(-hc\tilde{\nu}/(k_B T))$ mit $\tilde{\nu}$ der Wellenzahl. Die Wellenzahl liegt für die Schwingung des HCl-Moleküls nahe bei 2900 cm^{-1} . Die Kombination von Parameter $k_B T/(hc)$ ist für Raumtemperatur 207 cm^{-1} . Nachdem der Exponent im Boltzmann-Faktor für die Schwingungsanregung des HCl negativ und wesentlich größer als 1 ist, ist die Besetzungszahl des Ziel-Zustands klein. Der Einfluss der stimulierten Emission auf die Linienstärken in der IR-Spektroskopie ist deshalb vernachlässigbar. Dies ist in der NMR anders, weil dort die Energie-Differenzen viel kleiner sind. Dort beträgt der relative Unterschied in den Populationen der beiden Spin-Zustände einige 10 ppm. Dies senkt die Empfindlichkeit in NMR-Messungen erheblich.
- Die Linienstärke ist proportional zur Anzahl der zugänglichen Ziel-Niveaus. Diese ist für das Rotations-Schwingungs-Spektrum des HCl 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 ± 1 („ $\Delta J_z = 0, \pm 1$ “).

Allgemeiner: Falls die Bänder-Theorie greift, ist die Anzahl der zugänglichen Ziel-Niveaus gleich der Linienbreite mal der Zustandsdichte $\rho(E_f)$ bei der End-Energie E_f . Dies führt zu Fermis goldener Regel:

Glg. 14.12

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho(E_f)$$

i und f stehen für initial und final. Γ ist die Übergangsrate. H' ist der Störoperator. Die goldene Regel heißt „Regel“ statt „Gesetz“, weil sie nur im Grenzfall schwacher Kopplung gilt. In diesem Grenzfall gilt sie aber sehr allgemein.

Achtung: $\Gamma_{i \rightarrow f}$ bezieht sich auf einen einzigen Ausgangszustand. Die Extinktion errechnet aus der goldenen Regel angewandt auf alle denkbaren Ausgangszustände. Die Zustandsdichte kommt deshalb zwei Mal ins Spiel: bei der Ausgangs-Energie und bei der Ziel-Energie. In dieser Hinsicht ist die Photoelektronen-Spektroskopie (insbesondere die UPS, siehe oben rechts in Abb. 2.10) einfacher zu interpretieren als die optische Spektroskopie. In der UPS ist der Zielzustand das freie Elektron im Vakuum. Dessen Zustandsdichte ist gut bekannt. Sie ist proportional zu $E_{\text{kin}}^{1/2}$. Man kann die Zustandsdichte der bei der Ausgangs-Energie deshalb recht einfach aus den Spektren der kinetischen Energie der Elektronen ablesen.

Glg. 14.12 heißt auch deshalb „goldene Regel“, weil sie so schön einfach daherkommt, obwohl die Begründung nicht einfach ist. Die goldene Regel erscheint auch deshalb als einfach, weil die Variablen geschickt gewählt wurden. Die Licht-Intensität, das Übergangs-Dipolmoment und der $\langle \cos^2 \theta \rangle$ aus dem Term $|\vec{E} \cdot \vec{\mu}_{\text{TDM}}|^2$ verschwinden hinter dem $|\langle f | H' | i \rangle|^2$. Die Umrechnung von der Übergangsrate (Γ) in die Extinktion wurde auch weggelassen. Natürlich ist die goldene Regel damit auch allgemeiner als

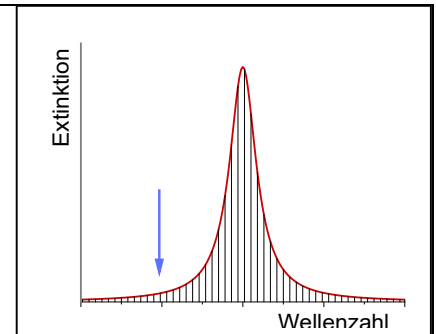
Glg. 14.11. Sie wird aber meistens auf die Spektroskopie angewandt und dann holen einen die Komplikationen hinter Glg. 14.11 wieder ein.

Kasten 14.2: Homogene Linienbreite und Absorption bei Frequenzen knapp unter der Resonanzfrequenz

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 außen vor.

Man beachte, dass aufgrund der endlichen homogenen Linienbreite eine gewisse Absorptions-Wahrscheinlichkeit auch dann vorliegt, wenn die Energie des Photons etwas kleiner ist als die Energie-Differenz zwischen beiden Zuständen (blauer Pfeil in der Abbildung rechts). 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 das Ende von Abschnitt 4.3, $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$).

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 den Bau des large hadron collider, LHC, in Genf), um das Higgs-Teilchen auch wirklich zu entdecken. Man verspricht: „Das klappt“ ... und im Jahr 2012 klappte es wirklich.



Merke

- Für die detaillierte Analyse rechnet man die Absorption in den dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten ϵ um. Es gilt $\epsilon = 1/(cx) \log_{10}(I_0/I)$.
- Die integrale Linienstärke ist proportional zu $|\mu_{TDM}|^2$.
- Die integrale Linienstärke hängt weiterhin ab von
 - den (schlecht verstandenen) Effekten des lokalen Feldes
 - der Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustands
 - der Anzahl der zugänglichen Zielzustände
 - dem Besetzungsgleichgewicht zwischen Ausgangs- und Zielzustand, falls die stimulierte Emission eine Rolle spielt (so wie dies in der NMR der Fall ist).
- Die Höhe des Peaks und die homogene Linienbreite hängen von der Dekohärenz-Zeit ab, die integrale Linienstärke aber nicht.

15 Magnetismus und Störungsrechnung

Magnetische Effekte sind schwach und man fragt sich, ob man bei ihrer Behandlung von der Situation ohne Magnetfeld ausgehen kann und die Effekte des Magnetfelds berücksichtigen kann, ohne die Schrödinger-Gleichung als Ganze erneut zu lösen. Das ist der Fall. Das Verfahren heißt Störungsrechnung ist auch außerhalb des Magnetismus (und weiterhin außerhalb der QM) von einer gewissen Bedeutung.

15.1 Störungsrechnung

Wir gehen aus von einem ungestörten Operator \hat{H}_0 , zu welchem ein Stör-Operator \hat{H}_1 addiert wird. Der Stör-Operator könnte Effekte von elektrischen oder magnetischen Feldern oder auch Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen erfassen. Wir schreiben

Glg. 15.1

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$$

λ ist eine kleine Zahl. Diesem Ansatz liegt die Vorstellung zugrunde, dass man die Störung – zumindest gedanklich – graduell ein- und ausschalten kann. Nur wenn das der Fall ist, ist die Störungstheorie anwendbar.

Wir illustrieren das Konzept der Störungsrechnung zunächst an einer iterativen Berechnung von $2^{1/2}$. Wir kennen die Lösung eines einfacheren Problems, nämlich der Gleichung $x^2 = 1$. Diese einfachere 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. 15.2

$$(1 + \varepsilon)^2 = 2$$

und vermuten die Relation $\varepsilon < 1$.¹³⁴ Wir multiplizieren aus und *linearisieren* die resultierende Gleichung in ε :

Glg. 15.3

$$2 = (1 + \varepsilon)^2 = 1 + 2\varepsilon + \varepsilon^2 \approx 1 + 2\varepsilon$$

Die Linearisierung ist der wesentliche Schritt. Lösen der linearisierten Gleichung führt zu $\varepsilon = 0.5$. Damit schätzen wir $2^{1/2}$ zu 1.5 ab. Diese Schätzung ist besser als die Ausgangsschätzung ($2^{1/2} \approx 1$). 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. Dies wird wiederholt, bis die Schätzwerte konvergieren. Verwechseln Sie nicht die Störungstheorie mit der Taylor-Entwicklung. Die Taylor-Reihe ist eine einzige explizite Gleichung für einen Schätzwert. Je mehr Potenzen in die Rechnung eingeschlossen werden, desto genauer ist der Schätzwert. In der Störungsrechnung wird in jedem zu iterierenden Rechenschritt erneut eine implizite Gleichung vereinfacht und gelöst.

¹³⁴ Andernfalls steht die Konvergenz der Störungsrechnung hin zur wahren Lösung in Frage.

Die Störungsrechnung 1. Ordnung für quantenmechanische Probleme ist recht einfach, wenn der ungestörte Operator nicht zu entarteten Zuständen (Abschnitt 4.11) führt. Die Wellenfunktionen und die Eigenwerte entwickeln wir als Reihen in λ :

Glg. 15.4

$$\begin{aligned}\psi &= \psi_0 + \lambda\psi_1 + \lambda^2\psi_2 + \dots \\ E &= E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots\end{aligned}$$

Wir betrachten zunächst den Term E_1 , also die Energie-Verschiebung 1. Ordnung. Ausgehend von Glg. 15.4 lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Glg. 15.5

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1)(\psi_0 + \lambda\psi_1 + \dots) = (E_0 + \lambda E_1 + \dots)(\psi_0 + \lambda\psi_1 + \dots)$$

Achtung: ψ_0 ist hier die Lösung 0-ter Ordnung, nicht ein Faktor zur Normierung wie in Glg. 4.7. Weil λ variabel ist, muss Glg. 15.5 für alle Potenzen von λ einzeln gelten.¹³⁵ Für die 0-te Ordnung finden wir

Glg. 15.6

$$\hat{H}_0\psi_0 = E_0\psi_0$$

Dies Ergebnis ist nicht überraschend. Es war schließlich der Ausgangspunkt der Überlegungen. Für die 1. Ordnung finden wir¹³⁶

Glg. 15.7

$$\hat{H}_0\lambda\psi_1 + \lambda\hat{H}_1\psi_0 = E_0\lambda\psi_1 + \lambda E_1\psi_0$$

Wir teilen durch λ und bilden das innere Produkt mit ψ_0 :

Glg. 15.8

$$\langle\psi_0|\hat{H}_0|\psi_1\rangle + \langle\psi_0|\hat{H}_1|\psi_0\rangle = E_0\langle\psi_0|\psi_1\rangle + E_1\langle\psi_0|\psi_0\rangle$$

Im nächsten Schritt nutzen wir aus, dass \hat{H}_0 ein selbstadjungierter Operator ist. Für selbstadjungierte Operatoren \hat{A} gilt per Definition $\langle\psi_A|\hat{A}|\psi_B\rangle = \langle\psi_B|\hat{A}|\psi_A\rangle^*$ mit beliebigen Wellenfunktionen ψ_A und ψ_B . Es folgt

Glg. 15.9

$$\langle\psi_0|\hat{H}_0|\psi_1\rangle = \langle\psi_1|\hat{H}_0|\psi_0\rangle^* = E_0\langle\psi_1|\psi_0\rangle^* = E_0\langle\psi_0|\psi_1\rangle$$

Die jeweils ersten Terme auf den beiden Seiten in Glg. 15.8 heben sich damit auf. Wenn wir jetzt noch benutzen, dass ψ_0 normiert ist ($\langle\psi_0|\psi_0\rangle = 1$), finden wir

¹³⁵ „Wir bilden das innere Produkt mit ψ_0 “ meint: Wir multiplizieren mit ψ_0^* und integrieren, Abschnitt 12.1.

¹³⁶ Es werden im Folgenden nur die Potenzen λ^0 und λ^1 betrachtet. „Störungsrechnung 2. Ordnung“ heißt nicht, die Potenz λ^2 zu betrachten. In der Störungsrechnung 2. Ordnung wendet man den Operator $\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1$ erneut auf die Orbitale an, die mit der Störungsrechnung 1. Ordnung gefunden wurden.

Glg. 15.10

$$E_1 = \langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle$$

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.

Ohne Beweis geben wir die Formel für die Korrekturen zu den Orbitalen in 1. Ordnung an. Falls die Lösungen zum Problem 0-ter Ordnung nicht entartet sind, gilt.

Glg. 15.11

$$|\psi_{n,1}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_{m,0} | \hat{H}_1 | \psi_{n,0} \rangle}{E_{n,0} - E_{m,0}} |\psi_{m,0}\rangle$$

Der Beweis findet sich Kapitel 11.1.1 des Lehrbuchs zur Quantenmechanik von Schwabl.

Als Beispiel betrachten wir die Energieverschiebung eines Orbitals in einem externen elektrischen Feld E_{ex} . Sei der Störoperator gegeben als

Glg. 15.12

$$\hat{H}_1 = \hat{V}_{el} \approx -e\hat{V}_{el,0} - eE_{ex}\hat{x}$$

\hat{V} ist der Potential-Operator im Allgemeinen. Der Operator $\hat{V}_{el,0}$ multipliziert die Wellenfunktion mit dem elektrischen Potential $V_{el,0}$. Im zweiten Schritt wurde angenommen, dass die Potentialverteilung lokal durch ein homogenes elektrisches Feld entlang x (gegeben als E_x , Feldrichtung von „plus“ nach „minus“) bestimmt ist. Die Energie-Verschiebung ist in 1. Ordnung gegeben als

Glg. 15.13

$$\begin{aligned} E_1 &\approx \langle \psi_0 | -e\hat{V}_{el,0} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | -eE_{ex}\hat{x} | \psi_0 \rangle \\ &\approx \langle \psi_0 | -e\hat{V}_{el,0} | \psi_0 \rangle - E_{ex} \langle \psi_0 | -e\hat{x} | \psi_0 \rangle \\ &\approx -eV_{el,0} + \vec{E}_{ex} \cdot \vec{\mu}_{stat} \end{aligned}$$

In der letzten Zeile wurde die Normierung benutzt und das statische Dipolmoment eingeführt. Achtung: Für Moleküle als Ganze müssen in die Berechnung des statischen Dipolmoments alle Orbitale und alle Kerne einfließen. Nochmals die Formel für den Erwartungswert des statischen Dipolmoments eines Orbitals:¹³⁷

Glg. 15.14

$$\langle \vec{\mu}_{stat} \rangle = \langle \psi_i | -e\vec{r} | \psi_i \rangle$$

Der Ursprung des Koordinatensystems ist der Ladungsschwerpunkt des Moleküls. Wenn das Orbital ein Dipolmoment mit einer festen Orientierung im Raum hat, ändert sich dessen Energie im elektrischen Feld gemäß der Formel $E_1 = -\vec{\mu}_{stat} \cdot \vec{E}_{ex}$. Falls das Molekül kein permanentes Dipolmoment hat, gibt es auch keine Energieverschiebung proportional zu E_{ex} . Eine Energieverschiebung im elektrischen Feld führt den

¹³⁷ Vergleichen Sie mit dem Übergangs-Dipolmoment, Glg. 14.3.

Namen Stark-Effekt. Für Moleküle ohne permanentes Dipolmoment gibt es also keinen linearen Stark-Effekt.¹³⁸ Es gibt aber einen quadratischen Stark-Effekt, also eine Energieverschiebung proportional zu E_{ex}^2 . Dieser entsteht, weil das elektrische Feld ein Dipolmoment in dem Molekül *induziert*. Der Quotient aus induziertem Dipolmoment und externem Feld ist die *Polarisierbarkeit*. Das induzierte Dipolmoment würde man aus den $|\psi_{n,1}\rangle$, letzteres errechnet mit gemäß Glg. 15.11, ableiten. Das induzierte Dipolmoment wechselwirkt mit dem externen Feld und senkt so die Energie des Moleküls. Weil das elektrische Feld zweimal eingeht, ist der Effekt quadratisch in E_{ex} .

Merke

- Wenn ein Ausgangszustand ψ_0 nicht entartet ist, ist die durch einen Stör-Operator \hat{H}_1 hervorgerufene Verschiebung der Energie gegeben als $E_1 = \langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle$.

15.2 Magnetische Dipole und der Zeeman-Effekt

Wir besprechen im Folgenden nur den normalen Zeeman-Effekt. Der Spin bleibt außen vor.

Der Name „*magnetische Quantenzahl*“ begründet sich darin, dass der lineare starre Rotator dann, 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 I und eingeschlossener Fläche A .

Glg. 15.15

$$\mu_{mag} = IA = \frac{-e}{T} \pi r^2 = -\frac{e\Omega}{2\pi} \pi r^2 = -\frac{e}{2\mu} I\Omega = -\frac{e}{2\mu} L_z = -\gamma L_z$$

Die Rotationsgeschwindigkeit Ω ist gleichzeitig die Umlauf-Frequenz. Der Strom ist die Ladung ($-e$) geteilt durch die Periode des Umlaufs $T = 2\pi/\Omega$. Im dritten Schritt wurde benutzt, dass das Trägheitsmoment des linearen starren Rotators gegeben ist als μr^2 (Glg. 7.4). Weiterhin wurde angenommen, dass die Rotation um die z-Achse erfolgt. Der Faktor $\gamma = e/(2\mu)$ ist das *gyromagnetische Verhältnis*.¹³⁹ Das gyromagnetische Verhältnis ist für alle magnetischen Effekte von Bedeutung. Dazu gehören der Zeeman-Effekt,¹⁴⁰ die Kern-Spin-Resonanz und die Spin-Bahn-Kopplung.

Die Effekte von Magnetfeldern werden normalerweise im Rahmen einer Störungsrechnung behandelt.¹⁴¹ Der Störoperator ist¹⁴²

¹³⁸ 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.

¹³⁹ Bisweilen spricht man auch – genauer – vom magnetogyrischen Verhältnis.

¹⁴⁰ 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.

¹⁴¹ Diese Rechnung verlangt, dass die Effekte des Magnetfelds in der Tat klein sind. Auf Neutronensternen sind die Magnetfelder so stark, dass man nicht störungstheoretisch rechnen darf. Man muss die Schrödinger-Gleichung von Anfang an neu lösen und findet, dass die Atome die Gestalt von Zigarren haben (statt Kugeln). Vermutlich gibt es auf Neutronensternen keine Atome (nur Atomkerne und Elektrone), aber das ändert nichts an dem Ergebnis der Rechnung.

¹⁴² Für das elektrische Feld wurde in Glg. 15.13 ein Stör-Term von der Form $\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ hergeleitet. Dieser Term ergab sich aus einem allgemeinen Störoperator, der auf der Potentialverteilung aufbaute. Auch für das magnetische Feld gibt es einen allgemeineren Störoperator, der auf dem sogenannten Vektor-Potential aufbaut. Dieser Operator und die Herleitung von Glg. 15.16 wird besprochen in Kapitel 7.3 von Schwabl: „Quantenmechanik“, Springer 2007.

$$\hat{H}_{mag} = -\hat{\mu} \cdot \vec{H} = -\gamma \hat{L} \cdot \vec{H}$$

Sei die z-Achse parallel zum Magnetfeld. Dann wird aus Drehimpuls-Operator der L_z -Operator ($\hat{L}_z = \hbar/i \partial/\partial\varphi$). Dieser Operator wirkt nur auf den Azimutal-Anteil des Winkelanteils der Wellenfunktion, gegeben als $\Phi_m = \exp(im\varphi)/(2\pi)^{1/2}$. Glg. 15.10 führt zu

$$\begin{aligned} \Delta E_{mag} &= \gamma H \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-im\varphi) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\varphi} \exp(im\varphi) d\varphi = -\gamma H \hbar m \\ &= -\frac{e\hbar}{2\mu} H m \approx -\frac{e\hbar}{2m_e} H m = -\mu_B H m \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde das Bohr'sche Magnetron $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$ eingeführt.

Es gibt also für alle Orbitale mit $l > 0$ und $m \neq 0$ einen linearen Zeeman-Effekt. Im Unterschied zum linearen Stark-Effekt ist lineare Zeeman-Effekt weit verbreitet. Nochmals: Wir haben hier nur den normalen Zeeman-Effekt besprochen. Den Spin haben wir nicht betrachtet. Der „anomale Zeeman-Effekt“ (welcher den Spin einschließt) ist verbreiteter als der normale Zeeman-Effekt.

Die Stärke der Effekte des Magnetfelds lässt sich abschätzen anhand der Größe von μ_B . μ_B hat grundsätzlich die Einheit $\text{Amper} \times \text{m}^2$, aber diese Einheit ist äquivalent zu J/Tesla , das letztere die sprechendere Einheit. μ_B ist proportional zur Energie des magnetischen Dipols im magnetischen Feld (Glg. 15.16). Der Zahlenwert von μ_B ist $9.274 \times 10^{-24} \text{ J/Tesla}$, sicherlich ein kleiner Wert. Umgerechnet in Wellenzahlen findet man $0.467 \text{ cm}^{-1}/\text{Tesla}$. Man kann den Wert von μ_B auch ausdrücken als $\mu_B = 0.67 k_B \text{ Kelvin/Tesla}$. Wenn man diese Energie in eine Temperatur umrechnet, kommt man für typische Magnetfelder zu Werten von etwa 1 K. Die Unterschiede in den relativen Besetzungszahlen zwischen $m = 1$ und $m = -1$ gemäß Boltzmann-Faktor sind bei Raumtemperatur also klein. Sie sind noch kleiner für die Kern-Spin-Resonanz, weil dann in Glg. 15.17 die Masse des Kerns im Nenner steht statt der Masse des Elektrons. Man spricht dann vom „Kern-Magnetron“. Auch γ ist für den Kern-Spin etwas anders als für den Bahndrehimpuls des Elektron. Der kleine Besetzungunterschied ist ein Nachteil, weil die Stärke der NMR-Signale proportional zur Differenz der Besetzungszahlen von up-Spins und down-Spins ist.

Der Zeeman-Effekt ist hilfreich, wenn man sich schwer tut, Spektren zu verstehen. Man legt ein Magnetfeld an und wertet die von dem Magnetfeld induzierten Verschiebungen der Spektral-Linien aus.

Wenn man Licht aus den Sonnenflecken spektroskopiert, finden man Verschiebungen, die man als Konsequenzen des Zeeman-Effekts deuten kann (Abb. 15.1). Daraus schließt man, dass an den Sonnenflecken Fluss-Schläuche von starken Magnetfeldern durch

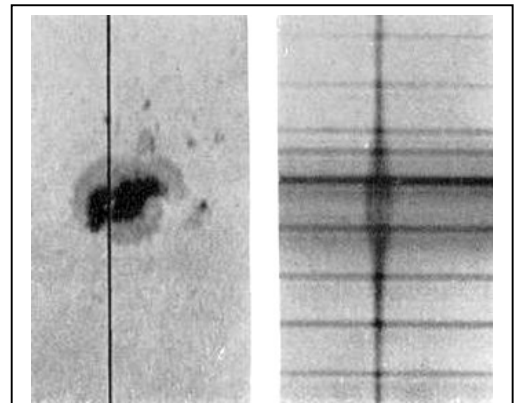


Abb. 15.1

Links: Eine Sonnenfleck.

Rechts: Der Teil des Bildes, welcher links durch eine schwarze Linie gekennzeichnet ist, wurde auf den Spalt eines Spektrographen geworfen. Die horizontale Achse entspricht dann Wellenlängen. Im Bereich des Sonnenflecks ist die betreffende Linie aufgespalten.

de.wikipedia.org/wiki/Zeeman-Effekt

die Sonnenoberfläche hindurch treten. Die Sonne ist ein „Dynamo“. Im Unterschied zur Erde (die auch ein Dynamo ist) ist das Magnetfeld der Sonne in Fluss-Schläuchen konzentriert. Die Sonnenflecken sind dunkler als der Rest der Sonnenoberfläche, weil die Magnetfelder eine Energie enthalten, welche der thermischen Energie des Plasmas an den betreffenden Stellen entzogen wird.

Merke

- Wellenfunktionen von geladenen Teilchen mit nicht-verschwindendem Drehimpuls stellen kleine magnetische Dipole dar. Im magnetischen Feld verschieben sich die Energie-Eigenwerte linear mit dem Magnetfeld H . Dies ist der Zeeman-Effekt.

16 Konsequenzen des Spins

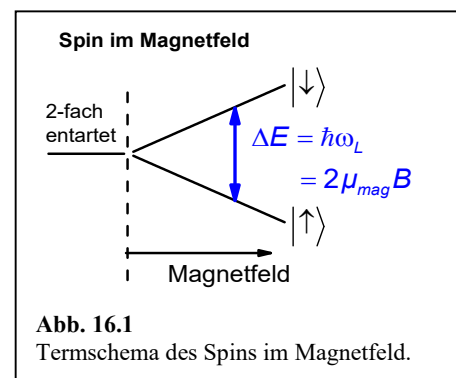
16.1 Der Spin

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 beträgt 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, 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 Kern-Spin-Resonanz genutzt wird) plausibel. Dass auch das Elektron einen Drehimpuls und ein magnetisches Dipolmoment hat, muss man als experimentelles Ergebnis akzeptieren.¹⁴³ Der Sachverhalt wird auf theoretischer Ebene im Rahmen der relativistischen QM erklärt. Die relativistische QM sagt auch vorher, dass der Spin halbzahlig ist (und dass für Partikel mit halbzahligem Spin das Pauli-Prinzip gilt).

Weil der Spin mit einem magnetischen (statt einem elektrischen) Dipol verknüpft ist,¹⁴⁴ 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 Gesamt-Wellenfunktion in einem Raumanteil und einen Spinanteil. Man kann dann den Spin separat von den räumlichen Orbitalen behandeln. Das tun wir im Folgenden.

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. Beide Orientierungen 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 17 ein.



¹⁴³ Das zentrale Experiment ist das 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 Spin 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 ($2 = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2s+1$ mit $s\hbar$ dem Spin des Elektrons).

¹⁴⁴ Der Spin ist so gut wie nicht mit einem elektrischen Dipolmoment (meist „ d_e “ genannt) verknüpft. Bisher haben alle Messungen zu einem mit der Null verträglichen Ergebnis geführt. Die derzeitige Obergrenze ist 4×10^{-30} e cm. Ein elektrisches Dipolmoment ist mit einer Verletzung der Zeit-Umkehr-Invarianz verbunden, denn beim Drehen der Zeitrichtung dreht sich die Richtung des Spins, nicht aber die Richtung des elektrischen Dipolmoments. In der Tat sagt das Standard-Modell eine sehr kleine Verletzung der Zeit-Umkehr-Invarianz voraus. Deshalb sagt es auch ein sehr kleines elektrisches Dipolmoment des Elektrons voraus ($|d_e| \approx 10^{-38}$ e cm). Die Ungenauigkeiten der Messungen liegen derzeit 8 Dekaden oberhalb dieses Werts.

Viele der Modelle, die über das Standard-Modell hinausgehen, führen aber zu einem größeren d_e . Von daher sind weitere, noch genauere Messungen von d_e attraktiv. Sollte ein Wert gefunden werden, der größer ist als die Vorhersage des Standard-Modells, wäre dieser Wert Teil einer „Physik jenseits des Standard-Modells“.

- In lokalen Magnetfeldern (z.B. hervorgerufen durch Nachbar-Spins oder die umgebenden Elektronen) ist der Spin-Hamilton-Operator nicht strikt null. Die Spins, die parallel zum Magnetfeld stehen, haben eine geringere Energie, als die, die antiparallel stehen (Abb. 16.1). 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 Kern-Spin hängt der Energie-Unterschied zwischen beiden Einstellungen schwach (aber gut messbar) von der elektronischen Umgebung ab. Deshalb ist die Kern-Spin-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 Beispiel $|n\rangle$ unterhalb Gleichung Glg. 4.32) 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.¹⁴⁵ (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).

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. 16.1

$$|\Psi\rangle = |\Psi_{Raum}\rangle |\sigma\rangle$$

Der Raumanteil $|\Psi_{Raum}\rangle$ 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 Spinanteil $|\sigma\rangle$ ist aber ein Vektor in einem *zweidimensionalen* Vektor-Raum. Als Basis kann man zum Beispiel die Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ wählen. Die Spin-Multiplizität des Einzelspins ist 2. In dieser Hinsicht verhält sich der Spin so wie der Bahn-Drehimpuls. Dort ist der Entartungsgrad gleich $2l + 1$. Wenn l ersetzt wird durch $s = 1/2$, ist der Entartungsgrad gleich 2.

Die Pfeile ($|\uparrow\rangle$ bzw. $|\downarrow\rangle$) zeigen an, dass die z -Komponente des Spins $\sigma_z = 1/2 \hbar$ oder $\sigma_z = -1/2 \hbar$ ist. In dieser Basis sind die Koordinaten-Darstellungen der Eigenzustände zum σ_z -Operator (1,0) und (0,1). Die Operatoren zu den drei Komponenten des Spins sind

Glg. 16.2

$$\hat{\sigma}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

¹⁴⁵ Achtung: Die Matrix muss transformiert werden, wenn man die Basis-Zustände wechselt.

Diese drei Matrizen bilden zusammen mit der Einheitsmatrix die „Pauli-Matrizen“.

16.2 Spektroskopie an Spins

Ein Übergang zwischen den beiden Spin-Zuständen des Elektrons wird im Rahmen der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie, auch EPR-Spektroskopie, EPR dann für electron paramagnetic resonance) untersucht. Im Unterschied zum Bahndrehimpuls gilt für das gyromagnetische Verhältnis hier

Glg. 16.3

$$\mu_{mag} = -\gamma\sigma_z, \quad \gamma = g \frac{e}{2m_e}$$

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 bestvermessenen Größen der Physik. Die Theorie – Teil der Quantenelektrodynamik, QED – und das Experiment stimmen überein.

Wichtiger als die ESR-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 $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ wichtiger als beim Bahndrehimpuls. Insbesondere der Zustand $(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)/2^{1/2}$ spielt in der Kern-Spin-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 σ_z -Operator. Interessanterweise ist er Eigenzustand zum σ_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 $|\uparrow\rangle$ der tieferliegende Zustand. Wir identifizieren den Energie-Nullpunkt mit dessen Energie. Der Zustand $|\downarrow\rangle$ hat relativ zu diesem Zustand die Energie $\Delta\varepsilon = \hbar\omega_L$ mit ω_L der Larmor-Frequenz. ω_L ist im Wesentlichen proportional zum Magnetfeld. Weil die Proportionalitätskonstante von der chemischen Umgebung des betreffenden Spins abhängt, kann man mit der NMR Moleküle bzw. Gruppen in Molekülen nachweisen.¹⁴⁶ Für die meisten Kern-Spins und für Magnetfelder, wie sie heutzutage eingesetzt werden (einige Tesla), liegt die Larmor-Frequenz im MHz-Bereich.

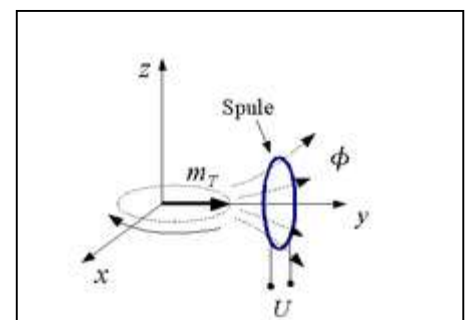


Abb. 16.2

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 „ $\pi/2$ -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.

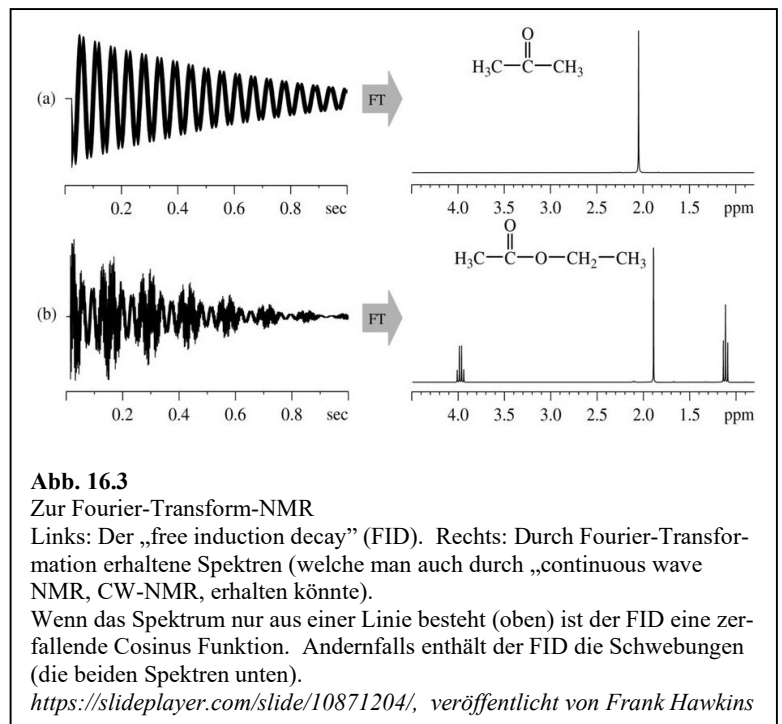
de.wikipedia.org/wiki/Magnetresonanztomographie

¹⁴⁶ Elektronen in der Umgebung eines Kern-Spins ändern das lokale Magnetfeld um einige ppm, weil bewegte Elektronen das externe Magnetfeld abschirmen oder verstärken. Deshalb hängt auch die Larmor-Frequenz (im ppm-Bereich, gut messbar) von der chemischen Umgebung des Kerns ab.

Betrachte einen Spin im Grundzustand ($|\uparrow\rangle$). Aus diesem Spin wird durch Einstrahlen eines sogenannten „ $\pi/2$ -Pulses“ ein Eigenzustand zum σ_x -Operator (ein (1,1)-Zustand). Der $\pi/2$ -Puls ist eine Radiowelle 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 die Richtung $+x$. Weil wir den Grundzustand mit $|\uparrow\rangle$ identifiziert hatten, bleibt dessen Phase zeitlich konstant. Die Frequenz des angeregten Zustands ($|\downarrow\rangle$) ist ω_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. 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 $\hat{\sigma}_y$ geworden. (Übungsaufgabe: Überzeugen Sie sich, dass (i,1) Eigenzustand zu $\hat{\sigma}_y$ ist. Der Eigenwert ist $-\hbar/2$.) Wenig später wird der Zustand wieder zum Eigenzustand zu $\hat{\sigma}_x$, diesmal aber mit dem Eigenwert -1 . (Er wird zum (1,-1)-Zustand.)

Der Spin „präzediert“ um die vertikale Achse; er wird zu einem rotierenden magnetischen Dipol. Die Rotationsfrequenz ist die Larmor-Frequenz. Der rotierende Dipol sendet elektromagnetische Strahlung aus, welche von einer Antenne in einen Wechselstrom umgewandelt wird. Aus der Larmor-Frequenz (der Frequenz der Strahlung) kann man 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. 16.3) als auch mit Messungen „in der Zeitdomäne“ (links in Abb. 16.3) 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“ einführt. Der Detektor sieht das Signal von allen Frequenzen gleichzeitig. Dann steigt das Signal-Rausch-Verhältnis.¹⁴⁷



¹⁴⁷ 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. 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 mit (z.B.) 1024 separaten Detektoren aufzusammeln (und so ebenfalls den Multiplex-Vorteil einzufahren). Dann sieht zwar jeder einzelne Detektor wenig Licht, aber die Rausch-äquivalente Lichtleistung (noise-equivalent power, NEP) der Einzeldetektoren ist klein genug.

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.¹⁴⁸

Merke

- Elektronen haben einen Spin und ein magnetisches Dipolmoment. Die Spin-Quantenzahl ist $1/2$.
- Bei schwacher Spin-Bahn-Kopplung kann man den Spinanteil eines Zustands separat vom Raumanteil behandeln. Der Spinanteil lebt in einem 2D Vektor-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.

16.3 Spin-Bahn-Kopplung und Feinstruktur

Dass zwei Körper, die beide um einen Zentralkörper kreisen, zwischen einander Drehimpuls austauschen können, kennt man von Venus und Erde (Abschnitt 19.3). Drehimpuls-Kopplung spielt auch bei den Korrekturen zum Aufbauprinzip eine Rolle (letzter Spiegelstrich in Abschnitt 9.2).

Im Folgenden geht es um eine Kopplung zwischen Eigendrehimpuls (Spin) und Bahndrehimpuls desselben Elektrons. Den Vorgang der Spin-Bahn Kopplung kann man sich an einem Beispiel aus der Astronomie klarmachen. Der Mond hat eine solche erlitten. Er hat sich früher unabhängig von ihrem Umlauf um die Erde auch um die eigene Achse gedreht; führt aber heute eine sogenannte „gebundene Rotation“ durch. Wir sehen heute stets dieselbe Seite des Mondes. Im Falle des Mondes war die Spin-Bahn-Kopplung ein irreversibler Prozess. Sie wurde durch die Gezeiten-Wechselwirkung herbeigeführt. Obwohl der Mond keine Ozeane hat, führte die Drehung zu einer kleinen Deformation des Mondes, analog zu Ebbe und Flut auf der Erde. Auch auf der Erde führen Ebbe und Flut zu einer Spin-Bahn-Kopplung. Ebbe und Flut verlängern im Laufe der Zeit die Tage und verkürzen die Jahre. Diesem Effekt sind allerdings andere, stärkere Effekte (u.a. verursacht durch die Plattentektonik) überlagert.

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 „Feinstrukturkonstante“. In natürlichen Einheiten ($\hbar = c = 4\pi\epsilon_0 = 1$) ist die Feinstrukturkonstante das Quadrat der Elementarladung. Die Feinstrukturkonstante hat Bedeutung weit über die Spektroskopie hinaus.

Diese magnetische Wechselwirkung ist nicht dissipativ wie die Gezeitenkräfte im Mond/Erde-System. Deshalb ist die Spin-Bahn-Kopplung in Atomen reversibel. Die Beiträge von Bahn und Spin zum Gesamtdrehimpuls oszillieren um ihre Mittelwerte. Hier gibt es eine Analogie zum Teilchen im Doppelmulden-Potential.

¹⁴⁸ Ein anderes Zwei-Zustands-System, anhand dessen ebenfalls oft Experimente zu den Grundlagen der QM vorgenommen werden, ist das Licht mit seinen beiden Polarisierungen. Auch für die Polarisierungen gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Basis des Funktionen-Raums zu wählen (lineare Polarisierungen, rechts- und links-zirkuläre Polarisierung, oder verschiedene elliptische Polarisierungen). Mehr dazu hier: www.nobel.prize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2005/glauber-lecture.pdf

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. 16.4 oben als Index in den Term-Bezeichnungen eingetragen. Der Gesamt-Drehimpuls ist erhalten (j ist „eine gute Quantenzahl“), Bahn-drehimpuls und Spin einzeln sind es nicht.

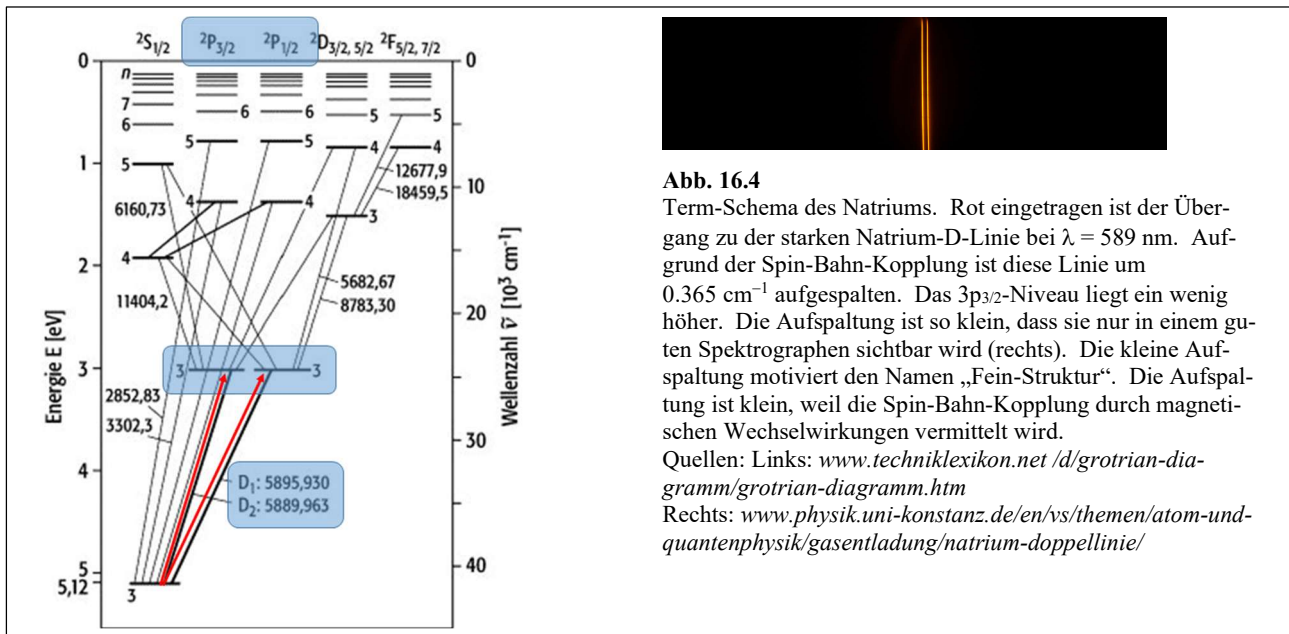


Abb. 16.4
 Rot eingetragen ist der Übergang zu der starken Natrium-D-Linie bei $\lambda = 589$ nm. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ist diese Linie um 0.365 cm^{-1} aufgespalten. Das $3p_{3/2}$ -Niveau liegt ein wenig höher. Die Aufspaltung ist so klein, dass sie nur in einem guten Spektrographen sichtbar wird (rechts). Die kleine Aufspaltung motiviert den Namen „Fein-Struktur“. Die Aufspaltung ist klein, weil die Spin-Bahn-Kopplung durch magnetischen Wechselwirkungen vermittelt wird.
 Quellen: Links: [www.techniklexikon.net /d/grotrian-diagramm/grotrian-diagramm.htm](http://www.techniklexikon.net/d/grotrian-diagramm/grotrian-diagramm.htm)
 Rechts: www.physik.uni-konstanz.de/en/vs/themen/atom-und-quantenphysik/gasentladung/natrium-doppellinie/

Die bekannteste Konsequenz der Spin-Bahn-Kopplung ist die Aufspaltung der Natrium-D-Linie (bekannt aus den Natrium-Dampflampen), welche den $3s$ mit dem $3p$ Zustand verbindet (Abb. 16.4). Diese Linie hat eine Wellenlänge von 5889 \AA ($j = 1/2$) bzw. 5895 \AA ($j = 3/2$).

Die Spin-Bahn-Kopplung weicht auch eine wichtige Auswahlregel auf (das „Spin-Verbot“, $\Delta S = 0$). Dies ist wichtig für die Phosphoreszenz (Abschnitt 18).

Die Faktorisierung einer Gesamt-Wellenfunktion in einen Raumanteil und einen Spinanteil 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 ein Drehimpuls zwischen Spin und Bahn ausgetauscht werden.
- Weil es sich um einen magnetischen Mechanismus handelt, ist dieser Austausch langsam und der Einfluss dieser Kopplung auf die Energie-Niveaus ist klein.
- Die Spin-Bahn-Kopplung weicht die Auswahlregel $\Delta S = 0$ auf.
- Die Spin-Bahn-Kopplung begrenzt die Gültigkeit der separaten Behandlung von Spinanteil und Bahn-Anteil von Wellenfunktionen.

17 Mehr-Elektronen-Systeme: Antisymmetrie unter Vertauschung

Grundsätzlich würde man immer hoffen, die Gesamt-Wellenfunktion zweier Teilchen als ein Produkt schreiben zu können gemäß

Glg. 17.1

$$\psi(1,2) = \psi_A(1)\psi_B(2)$$

Dies ist das „Hartree-Produkt“. Das Hartree-Produkt führt zum Erfolg wenn

- die beiden Partikel nicht miteinander wechselwirken und wenn weiterhin
- 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. Wenn die Partikel zwar unterscheidbar sind, aber wechselwirken, kommt es zu *Korrelationen*¹⁴⁹ (Abschnitt 19.3). Korrelierte Bewegung kennt man auch aus der klassischen Physik. Die Ununterscheidbarkeit und ihre Konsequenzen gibt es in der klassischen Physik nicht. Dies sind genuin quantenmechanische Effekte.

Für ununterscheidbare Teilchen mit halbzahligem Spin (für sogenannte „Fermionen“) ist die Wellenfunktion antisymmetrisch unter Teilchen-Vertauschung.¹⁵⁰ Dies ist der Inhalt des Spin-Statistik-Theorems aus der nicht-relativistischen QM. Für Elektronen kann man (wenn man die Korrelationen vernachlässigt) aus einem direkten Produkt zweier Orbitale eine antisymmetrische Funktion (antisymmetrisch unter Permutation) machen, indem man schreibt

Glg. 17.2

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1))$$

„A“ und „B“ stehen hier für den Raum- und den Spinanteil gemeinsam. Aus der Antisymmetrie folgt das Pauli-Prinzip. Wenn „A“ und „B“ für einen identischen Satz von Quantenzahlen stehen, führt die Antisymmetrisierung eine Null herbei. Das darf nicht sein. Zwei Elektronen dürfen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Verwandt mit dem Pauli-Prinzip ist die Austausch-Wechselwirkung, die unter anderem zu den meisten abstoßenden Wechselwirkungen in der Chemie führt. Orbital-Überlapp ist energetisch teuer. Wenn nicht mehr als zwei Elektronen in einem Orbital sein dürfen, ist es auch plausibel, dass verschiedene Orbitale nur schwach überlappen dürfen.

Der Spin spielt hier eine spezielle Rolle. Bei schwacher Spin-Bahn-Kopplung ist die Gesamt-Wellenfunktion ein Produkt aus Raumanteil und Spinanteil gemäß

Glg. 17.3

$$|\Psi\rangle = |\phi_{Raum}\rangle |\sigma\rangle$$

Nachdem die Gesamt-Wellenfunktion antisymmetrisch sein muss, ist entweder der Raumanteil symmetrisch und der Spinanteil antisymmetrisch oder umgekehrt. Betrachte ein System mit zwei Elektronen. Der

¹⁴⁹ Eine der Definitionen von korrelierten Ketten von Zahlen ist, dass die Wahrscheinlichkeiten für das gleichzeitige Auftreten von einem Zahlenpaar nicht das Produkt der Wahrscheinlichkeit für die Zahlen einzeln ist. Diese Definition liegt eng an der Aussage, dass das Hartree-Produkt nicht die Gesamt-Wellenfunktion beschreibt.

¹⁵⁰ Wenn der Spin ganzzahlig ist („Bosonen“), ist die Gesamt-Wellenfunktion *symmetrisch* unter Vertauschung. Das ist z.B. der Fall bei Licht und bei ⁴He-Atomen.

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. 17.4

$$S = |\phi_{Raum}\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Der Spinanteil ist hier antisymmetrisch. Deshalb ist der Raumanteil symmetrisch $(\phi_A(r_1)\cdot\phi_B(r_2) + \phi_B(r_1)\cdot\phi_A(r_2))$. Es könnten die Raumanteile gleich sein.

Der Spinanteil kann auch symmetrisch sein. Dafür gibt es drei Möglichkeiten. Deshalb spricht man vom Triplett-Zustand:

Glg. 17.5

$$T = |\phi_{Raum}\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} c_{\uparrow\uparrow} |\uparrow\uparrow\rangle \\ c_{\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ c_{\downarrow\downarrow} |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix}$$

Hier ist der Raumanteil antisymmetrisch $(\phi_A(r_1)\cdot\phi_B(r_2) - \phi_B(r_1)\cdot\phi_A(r_2))$. Es können die Raumanteile *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 5.4). Dazu muss man wissen, dass der Gesamt-Drehimpuls für den Singulett-Zustand 0 ist und für den Triplett-Zustand 1 ist. Die Formel $(2S + 1)$ führt zu den Spin-Multiplizitäten 1 und 3.

Wegen der Symmetrie bzw. der Antisymmetrie im *Raumanteil* nimmt der Spin einen starken Einfluss auf die Orbitale. Die mit der Antisymmetrisierung verbundene Energie heißt auch „Austausch-Wechselwirkung“ (englisch: „exchange interaction“). Die Austausch-Wechselwirkung ist keine eigentliche Wechselwirkung wie der Elektromagnetismus oder die Gravitation. Sie folgt aus quantenmechanischen Behandlung der elektrischen Wechselwirkung. Von den vielen Konsequenzen der Austausch-Wechselwirkung sind die folgenden besonders wichtig:

- Triplett-Zustände haben eine geringere Energie als die korrespondierenden Singulett-Zustände. Dass die Energie kleiner ist, folgt aus einer etwas längeren Rechnung. Als Plausibilitäts-Argument wird oft angeführt, dass im Triplett-Zustand die beiden Elektronen verschiedene Orbitale im Raum 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 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 antiferromagnetische Ordnung herbeiführen.)
- Die Austausch-Wechselwirkung führt in der NMR zu einer Kopplung zwischen benachbarten Kernspins. Eine solche Kopplung kann grundsätzlich auch magnetisch erfolgen. Im ersteren Fall spricht

man von einer Kopplung „through-bond“ (auch: „J-coupling“ oder „scalar coupling“). Im zweiten Fall spricht man von „through-space“.

Merke

- Die Gesamt-Wellenfunktionen von Mehr-Elektronen-Systemen sind antisymmetrisch unter Vertauschung.
- Die Antisymmetrie hat das Pauli-Verbot und den hohen energetischen Preis für Orbital-Überlapp zur Folge, welcher zu einer abstoßenden Wechselwirkung führt.
- Bei schwacher Spin-Bahn ist entweder der Raumanteil symmetrisch und der Spinanteil antisymmetrisch („Singulett-Zustand“) oder der Raumanteil antisymmetrisch und der Spinanteil symmetrisch („Triplett-Zustand“). Daraus begründet sich ein starker Einfluss des Spins auf die Eigenschaften von Molekülen und Materialien.
- Der Einfluss des Spins begründet
 - das Triplett-Zustände in der Regel tiefer liegen als Singulett-Zustände
 - die Hund'sche Regel
 - den Ferromagnetismus und den Antiferromagnetismus
 - die J-Kopplung zwischen Kern-Spins in der NMR.

18 Fluoreszenz und Phosphoreszenz

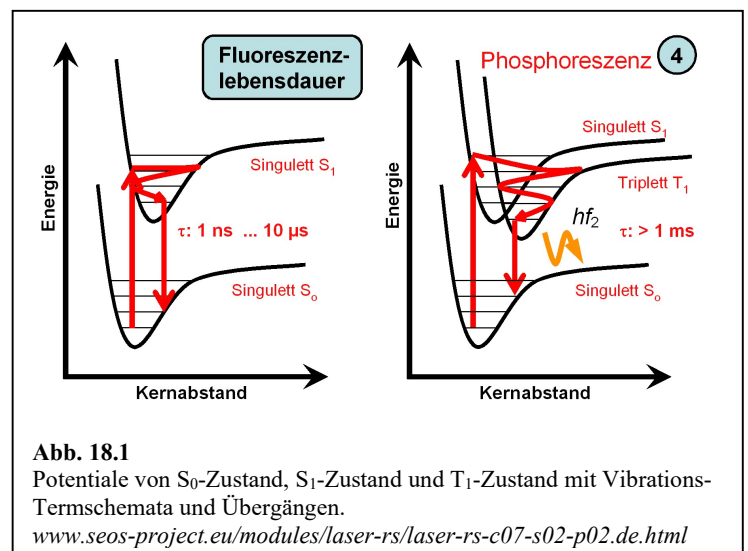
18.1 Singulett- und Triplett-Zustand

Die verschiedenen Vorgänge im Umfeld von Fluoreszenz und Phosphoreszenz werden gerne im Jablonski-Diagramm (Abb. 18.3) 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 klargelegt wird, was genau mit dieser Koordinate gemeint ist. Es könnten auch die Koordinaten mehrerer Kerne sein. Dann werden aus den schwarzen Linien in Abb. 18.1 Landschaften in mehrdimensionalen Räumen. In Abb. 18.1 ist die Koordinate „Kernabstand“ genannt. Die Kernkoordinate ist dann ein Kernabstand, wenn es sich um ein zwei-atomiges Molekül handelt.

Die Potentiale (potential energy surfaces, PES) in Abb. 18.1 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.¹⁵¹ „S“ und „T“ stehen für „Singulett“ und „Triplett“ (Abschnitt 17). 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 .)

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 $k_B T$. (Die Schwingungsenergie kann vergleichbar mit $k_B T$ 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).

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 der Kernabstand 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 Schwingungs-Grundzustand des elektronisch angeregten Zustands erfolgen. Dazu müsste der Pfeil geneigt sein.



¹⁵¹ Einige Atome und Moleküle haben einen Triplett-Grundzustand. Das bekannteste Beispiel ist der molekulare Sauerstoff.

Wir erinnern an die Definition des Übergangs-Dipolmoments, welches ungleich null sein muss, damit ein Übergang erlaubt ist. Wir schreiben die Gesamt-Wellenfunktion als ein Produkt aus einem Schwingungs-Anteil ψ_v und einem elektronischen Anteil ψ_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. 18.1

$$\begin{aligned} \mu_{TDM} &= \langle \psi_{e'} \psi_{v'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_e \psi_v \rangle = \langle \psi_{e'} \psi_{v'} | \boldsymbol{\mu}_e + \boldsymbol{\mu}_K | \psi_e \psi_v \rangle \\ &= \langle \psi_{e'} \psi_{v'} | \boldsymbol{\mu}_e | \psi_e \psi_v \rangle + \langle \psi_{e'} \psi_{v'} | \boldsymbol{\mu}_K | \psi_e \psi_v \rangle \\ &= \underbrace{\langle \psi_{v'} | \psi_v \rangle}_{\text{Überlappungsintegral}} \cdot \underbrace{\langle \psi_{e'} | \boldsymbol{\mu}_e | \psi_e \rangle}_{\text{Orbitalauswahlregel}} + \underbrace{\langle \psi_{e'} | \psi_e \rangle}_{=0} \langle \psi_{v'} | \boldsymbol{\mu}_K | \psi_v \rangle \\ &= \langle \psi_{v'} | \psi_v \rangle \langle \psi_{e'} | \boldsymbol{\mu}_e | \psi_e \rangle \end{aligned}$$

In der vierten Zeile wurde benutzt, dass die elektronischen Energie-Eigenfunktionen ein Orthonormal-System bilden (deshalb $\langle \psi_{e'} | \psi_e \rangle = 0$).¹⁵² Der Kern-Dipol-Operator bleibt deshalb für elektronische Übergänge ohne Bedeutung. Der verbliebene Teil zerfällt in 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 ψ_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. 18.2).

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. 18.3). 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 entspricht immerhin 1 000 000 Femtosekunden.) Das weitere Geschehen kann entweder „strahlend“ oder „strahlungslos“

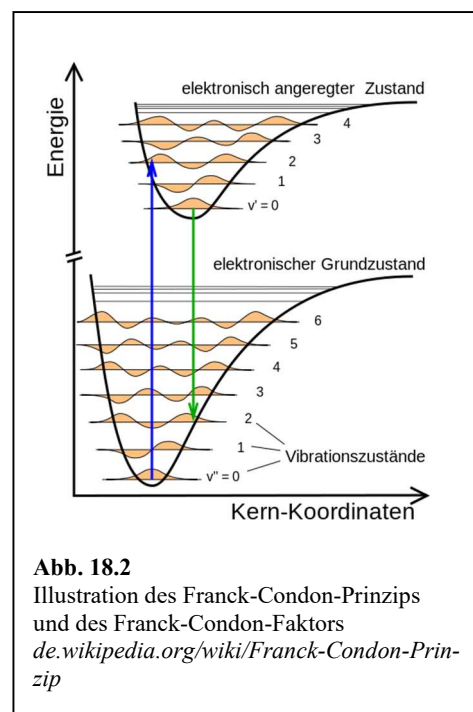


Abb. 18.2
Illustration des Franck-Condon-Prinzips und des Franck-Condon-Faktors
de.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon-Prinzip

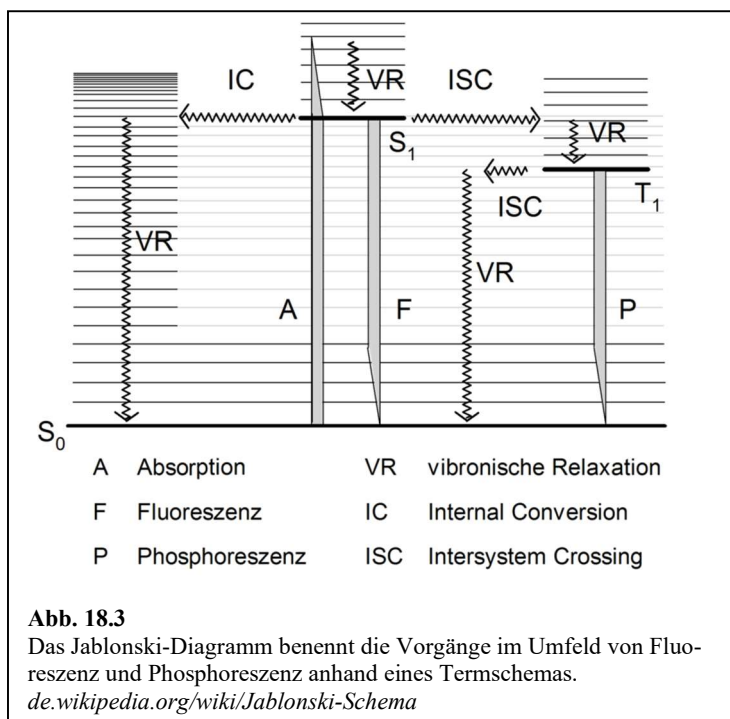
¹⁵² Dieser Sachverhalt aus der Theorie der Hilbert-Räume wird auch oberhalb von Glg. 21.1 kurz angesprochen. Die Eigenfunktionen zu selbstadjungierten Operatoren sind in orthonormal in dem Sinn $\langle i | j \rangle = 0$ für $i \neq j$ und $\langle i | i \rangle = 1$.

sein. Der erstere Vorgang umfasst die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Die Fluoreszenz ist in Abb. 18.2 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. 18.3) und von dort (ebenfalls strahlungslos) über Schwingungs-Relaxation in den Grundzustand zurückkehren. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz ist eine Zahl zwischen null und eins. Sie kann für gute Fluoreszenzfarbstoffe der Eins durchaus nahe kommen. Sie ist selten strikt null. Eine Restfluoreszenz von Fenstern oder von Verunreinigungen kann die Mikroskopie an schwach fluoreszierenden Proben empfindlich stören.

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.

Bei der Fluoreszenz muss man zwischen spontaner Emission und stimulierter Emission unterscheiden. Auf die stimulierte Emission geht Abschnitt 18.2 ein. Hier ist in erster Linie von spontaner Fluoreszenz die Rede.

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 größer als $k_B T$, so dass eine Rückkehr vom Triplett- in den Singulett-Zustand getrieben von einer thermischen Anregung 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).¹⁵³ Sobald der Drehimpuls auf den Raumanteil



¹⁵³ Man benutzt für dieses Argument ein bewegtes Koordinatensystem, dessen Ursprung auf dem Elektron liegt. In diesem Koordinatensystem kreist der Kern um das Elektron. Diese Bewegung kann man als einen Kreisstrom auffassen, welcher ein magnetisches Feld erzeugt. Der Spin interagiert mit diesem Magnetfeld.

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.¹⁵⁴

Es gibt eine Vermutung dahingehend, dass der Magnetsinn von manchen Vögeln mit einem Übergang von einem Singulett- in einen Triplett-Zustand des Proteins Cytochrom verbunden sei.¹⁵⁵ Nachdem der Übergang einen Spin-Flip involviert, könnte die Rate von einem Magnetfeld und seiner Orientierung abhängen. Die Hypothese als solche ist im Konflikt mit der allgemeinen Weisheit, dass magnetische Effekte in einzelnen Molekülen stets schwache Effekte sind. Die klassische und auf den ersten Blick plausiblere Erklärung für den Magnetsinn von Tieren sind Drehmomente auf magnetische Partikel, welche in das Gewebe des betreffenden Tiers eingebettet sind. Auch für diese Erklärung gibt es bei einigen Tieren Evidenz. Solche Partikel findet man aber nicht immer. Weiterhin verlieren manche Vögel ihren Magnetsinn, 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.¹⁵⁶ 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. 18.5). Aus rein statistischen Gründen werden aus drei von vier rekombinierenden 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.

Gemäß der „Spiegel-Regel“ ist das Fluoreszenz-Spektrum oft dem Absorptionsspektrum (dem „Anregungs-Spektrum“) ähnlich. Natürlich beobachtet man es in Emission. Weiterhin ist es rot verschoben und gespiegelt. 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.¹⁵⁷ Auch die Fluoreszenz-Lebensdauer selbst kann interessant sein. Man kann mit gepulstem

¹⁵⁴ Neben der hier besprochenen Triplett-Phosphoreszenz, gibt es auch eine „persistente Phosphoreszenz“. Hier werden angeregte Elektronen in Festkörpern in Fallen gefangen und später wieder an das Leitungsband abgegeben. Das Leuchten erfolgt nach der Freisetzung, gefolgt von der Bildung von Exzitonen (von Elektron-Loch-Paaren) und Exziton-Annihilation. Viele der Aufkleber, die im Dunklen nachleuchten, nutzen persistente Phosphoreszenz.

Die „Phosphoreszenz“ des Phosphors ist eigentlich eine Chemilumineszenz. Hier reagiert ein angeregter Zustand des Phosphors mit Sauerstoff.

¹⁵⁵ de.wikipedia.org/wiki/Magnetsinn

¹⁵⁶ Die Spin-Bahn-Kopplung ist in etwa proportional zu Z^4 mit Z der Kernladungszahl.

¹⁵⁷ Die Fluorophore drehen sich z.B. nicht, wenn sie aufgrund einer Bioaffinität an Rezeptoren auf kolloidalen Partikel angebunden sind. Man kann über Fluoreszenz-Depolarisation eine solche Anbindung quantifizieren.

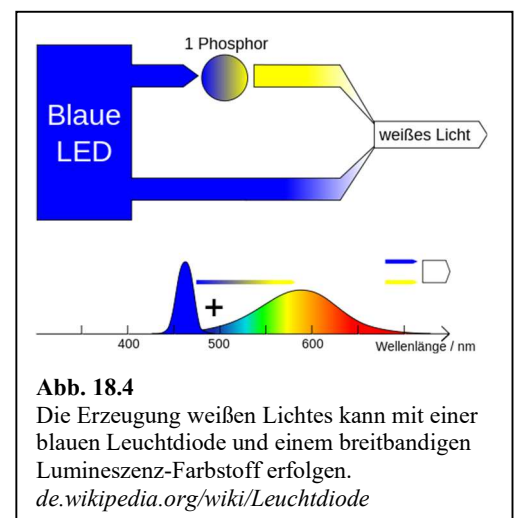
Licht anregen und ein Histogramm der Zeiten zwischen Anregungspulsen und emittierten Photonen aufnehmen. In den einfachen Fällen sind diese „Zerfallskurven“ exponentiell, will sagen, die Zeiten zwischen Anregung und Abregung sind verteilt gemäß $\exp(-t/\tau)$ mit τ der Fluoreszenzlebensdauer. Es kann 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.

Von den vielen Anwendungen der Fluoreszenz wird der Laser in Abschnitt 18.2 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. 18.4). Die primäre Strahlungsquelle ist eine blaue Leuchtdiode. Durch eine Kombination verschiedener Farbstoffe versucht man, dem thermischen 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 eines intensiven Laserstrahls erfolgt.
- Für die automatische Objekt-Erkennung hat die spontane 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 Bild eines Objekts benötigt, kann man dieses Objekt mit einem Fluoreszenz-Farbstoff besprühen und mit UV-Licht beleuchten. Das umgeht die Probleme, die mit Spiegelung und optischer Transparenz verbunden sind.

Merke

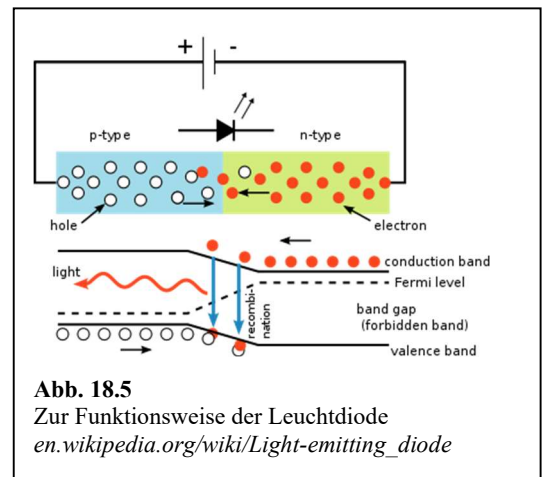
- Weil elektronische Übergänge sehr schnell sind, bleiben die Kernpositionen während des Übergangs weitgehend unverändert. Die Zeitskalen für elektronische Prozesse und für Kernbewegungen liegen im Femtosekunden- bzw. die Pikosekunden-Bereich. In den Diagrammen mit Kern-Koordinaten als der x-Achse werden 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.
- 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 Skala ist eine Nanosekunde eine lange Zeit. Während dieser Zeit kann das Molekül rotieren (→Fluoreszenz-Depolarisation) oder auch diffundieren und Quencher-Moleküle treffen (→Fluoreszenz-Löschung).



- 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 einem Triplett-Zustand.
- Die strahlende Desaktivierung aus dem Triplett-Zustand ist Spin-verboden. 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.)
- Die spontane Fluoreszenz ist ein inkohärenter Prozess, was technische Vorteile haben kann.

18.2 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. 18.5). An einem pn-Übergang treffen Elektronen und Löcher aufeinander und rekombinieren unter Abgabe eines Photons. Dieser Prozess heißt in der Regel „Elektrolumineszenz“ (statt Fluoreszenz¹⁵⁸). 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.¹⁵⁹

¹⁵⁸ Die Fluoreszenz wird in diesem Zusammenhang auch „Photo-Lumineszenz“ genannt.

¹⁵⁹ Die Effizienz der stimulierten Emission steigt mit der Anzahl der eintreffenden Photonen. Dies erzeugt eine positive Rückkopplung und eine diskrete Schwelle für das Einsetzen des Lasens. Ab einer bestimmten Effizienz des Verstärkermediums stritt Lasen ein.

19 Bemerkungen zur Computer-Chemie

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.“¹⁶⁰ Das würde man aus heutiger Sicht etwas optimistischer ausdrücken. Die exakte Anwendung dieser Gesetze ist nicht möglich, aber es gibt ein eindrucksvolles Arsenal von Approximationen und Verfahren, welche zu konkreten Aussagen über Moleküle und Reaktionen führen.

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 der Rechenaufwand mit der 7. Potenz der Anzahl der Atome. Wer eine erfolgreiche Rechnung auf ein Molekül doppelter Größe übertragen will, muss entweder 128 mal solange rechnen wie vormals oder 7 Jahre warten (wenn man davon ausgeht, dass die verfügbare Rechen-Kapazität sich jedes Jahr verdoppelt).¹⁶¹ Größere Systeme sind mit der sogenannten Dichte-Funktional-Theorie (DFT, Abschnitt 19.4) zugänglich, aber die DFT macht 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 am Wasserstoff-Atom wird eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bis auf bis zu 14 Nachkommastellen erreicht. Davon ist man bei größeren Molekülen weit entfernt. Relative Fehler von 10% und mehr muss man oft hinnehmen. Diese Probleme werden insbesondere 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.

Übergreifende Probleme der Computer-Chemie sind die Folgenden:

- Die Anzahl der Basis-Funktionen ist endlich. Damit geht das Ritz'sche Variationsverfahren um (Abschnitt 12.3).
- Für Moleküle ist die Anzahl der Elektronen so groß, dass man nicht für jedes Elektron die Schrödinger-Gleichung um drei neue Dimensionen erweitern kann. Man kann die Schrödinger-Gleichung (im Prinzip eine partielle Differentialgleichung) nicht in einem Raum mit so vielen Dimensionen lösen (in 3 Dimensionen schon, das letztere kein Problem). Damit geht das Hartree-Fock-Verfahren um (Abschnitt 19.2).

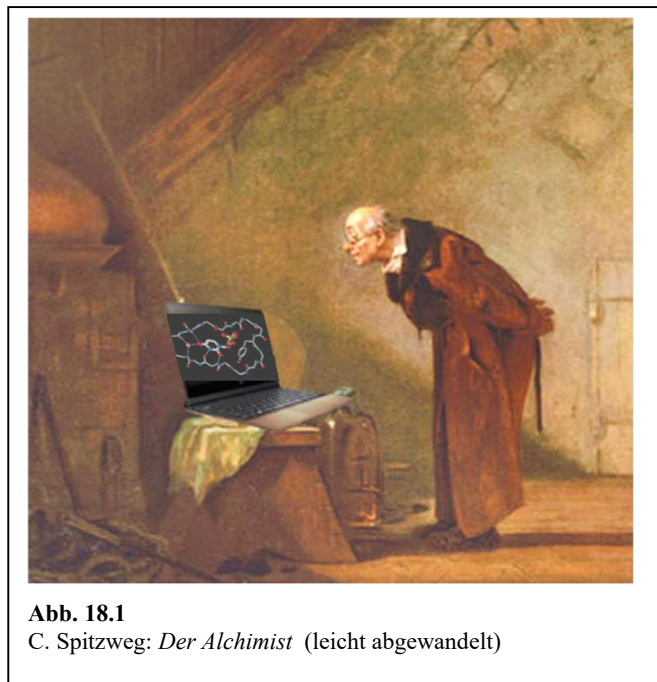


Abb. 18.1
C. Spitzweg: *Der Alchimist* (leicht abgewandelt)

¹⁶⁰ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. Ser. A 123, 714-733 (1929).

¹⁶¹ Der Rechenaufwand der CCSD(T)-Methode skaliert mit der 7. Potenz der Anzahl der Atome, solange alle Atome mit allen anderen Atomen reden. Wenn man diese Möglichkeit künstlich einschränkt (wenn man Teilrechnungen lokal durchführt), spart man Rechenzeit bei hinnehmbaren Fehlern – so sagt man.

- Das Hartree-Fock-Verfahren vernachlässigt die Korrelationen (Abschnitt 19.3), welche mit „post-Hartree-Fock-Verfahren“ aufgearbeitet werden.

In zwei separaten Kapiteln besprechen wir abschließend kurz die Dichte-Funktional-Theorie und die Molekulardynamik.

19.1 Mean-Field-Theorien

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. 19.1

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi(r_1, r_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{|r_1 - r_2|}\right)\psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2)$$

Nachdem es sich um zwei Elektronen handelt, ist ψ 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. Man braucht eine bestimmte Anzahl von Punkten *pro Dimension* und die Gesamtanzahl dieser Punkte skaliert exponentiell mit der Anzahl der Dimensionen. Wenn man in einer Dimension 10 Stützstellen verwendet, sind es für 10 Elektronen sind es 10^{30} Stützstellen und mit so vielen Parametern kann niemand umgehen.¹⁶² Es muss ein Weg gefunden werden, um aus den 10^N Parametern $10 N$ Parameter zu machen (in etwa $10 N$ Parameter zu machen).

Ein ähnliches Problem gibt es auch in der klassischen Mechanik. Die Dynamik eines Systems von N gekoppelten Körpern wird durch N gekoppelte Differentialgleichungen beschrieben. Je größer N ist, desto schwieriger ist die Lösung dieses Gleichungssystems. Man hilft sich, indem man alle Körper einzeln und *nacheinander* betrachtet. Der Einfluss aller anderen Körper wird über ein irgendwie geartetes „Feld“ berücksichtigt, welches auf diesen einen Körper wirkt. Man spricht von einer „mean-field-Theorie“. Das Feld ist dabei oft das zeitgemittelte Potential, welches sich aus der Wechselwirkung mit den anderen Körpern ergibt. In die Berechnung dieses Potentials müssen die Trajektorien der anderen Körper eingehen. Das Problem dabei sind die instantanen Korrelationen der Positionen, die von einer mean-field-Theorie nicht erfasst werden.

Abb. 19.3 skizziert ein Beispiel aus der Himmelsmechanik. Kugelsternhaufen enthalten über 100 000 Sterne, welche alle gravitativ miteinander wechselwirken. Da man so viele gekoppelte Differentialgleichungen nicht handhaben kann, berechnet man für jeden einzelnen Stern aus dem zeitgemittelten

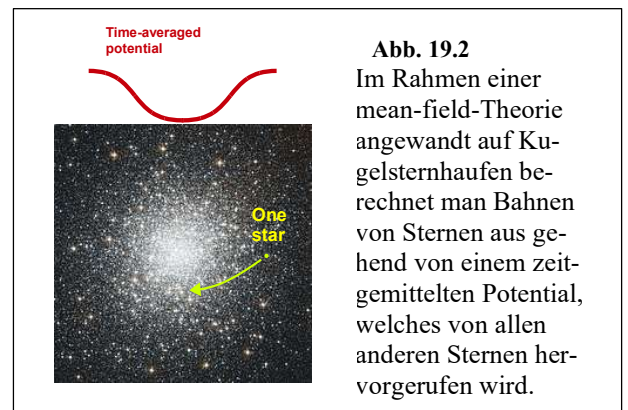


Abb. 19.2
Im Rahmen einer mean-field-Theorie angewandt auf Kugelsternhaufen berechnet man Bahnen von Sternen ausgehend von einem zeitgemittelten Potential, welches von allen anderen Sternen hergerufen wird.

¹⁶²Ein Teil der Antwort auf die vielen Dimension ist eine geschickte Wahl von Basis-Funktionen. Diese Basis-Funktionen leben in einem hoch-dimensionalen Raum, aber man braucht nicht so viele Basis-Funktion, wie man Stützstellen bräuchte, um den Raum zu diskretisieren. Eine dem Problem angepasste Wahl der Basis-Funktionen ist von großer Bedeutung für den Erfolg der Rechnung. Wenn man so will, ist dies eine Abwandlung der „Methode der bekannten Lösung“ zur Behandlung von Differentialgleichungen aller Art. Man darf die Lösung raten und die Probe machen. Wenn die Probe Erfolg hat, ist die Lösung gefunden. Durch die Wahl von Basis-Funktionen schränkt man – ratend – den Bereich der approximativen Lösungen ein. Die so eingegrenzte Vielfalt von möglichen Lösungen ist handhabbar. Innerhalb dieses so eingegrenzten Bereichs kann man mit dem Ritz-Verfahren systematisch optimieren.

Gravitationsfeld der anderen Sterne ein Potential, in dem er sich bewegt. Im ersten Schritt muss man dieses Potential raten, denn man kennt ja die Trajektorien der anderen Sterne noch nicht. Man berechnet aus diesem geratenen Potential nacheinander die Trajektorien aller Sterne. Im zweiten Schritt errechnet man ein neues Potential aus den im ersten Schritt erhaltenen Trajektorien und errechnet dann – mit diesem verbesserten Potential – die Trajektorien erneut. Dies iteriert man solange, bis ein nachfolgender Schritt fast keine Änderung mehr herbeiführt. Dann ist „Selbstkonsistenz“ erreicht. Das Problem bei dieser Methode ist die zeitliche Mittelung der Dichte der anderen Sterne über die Trajektorien. Ein Stern übt auf seine Nachbarsterne *instantane* Kräfte aus, die eine lokal korrelierte Bewegung nach sich ziehen. Diese instantanen Korrelationen muss man in einem zweiten Schritt (der über den mean-field-Ansatz hinausgeht) berücksichtigen.

Konkret zum Vorgehen in quantenmechanischen Rechnung: Am Anfang der Rechnung kennt man die Orbitale der Elektronen noch nicht. Man führt eine erste Berechnung der Orbitale durch, in der man alle Wechselwirkungen zwischen den Elektronen 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 erneut aus. Diese beiden Schritte iteriert man, bis Selbstkonsistenz erreicht ist.

Dieses Vorgehen berücksichtigt nicht die Antisymmetrie Gesamt-Wellenfunktion unter Teilchen-Permutation und berücksichtigt nicht die instantanen Korrelation. Diese beiden Probleme besprechen wir (kurz) in den Abschnitten 19.2 und 19.3.

19.2 Slater-Determinante, Hartree-Fock-Verfahren

Grundsätzlich würde man immer hoffen, die Gesamt-Wellenfunktion $\psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N)$ 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 Produkt zweier Orbitale kann man eine antisymmetrische Funktion machen, indem man schreibt

Glg. 19.2

$$\psi((r_1, \sigma_1), (r_2, \sigma_2)) = \psi(1, 2) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_B(1)\psi_A(2))$$

In zweiten Schritt wurde „(1)“ geschrieben statt (r_1, σ_1) . Verallgemeinert auf N Teilchen lautet diese Vorschrift

Glg. 19.3

$$\Psi_{tot} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} = |\psi_1\psi_2\dots\psi_N|$$

Die rechte Seite in Gleichung Glg. 19.3 heißt Slater-Determinante.

Das *Hartree-Fock-Verfahren* baut auf einem „selbstkonsistenten Feld“ im Sinne von Abschnitt 19.1 auf. Man macht aber stets aus den Orbitalen der einzelnen Elektronen eine antisymmetrische Gesamt-Wellenfunktion, indem man die Slater-Determinante bildet. Erst danach rechnet man das Potential aus. Die Antisymmetrisierung führt zur *Austausch-Wechselwirkung* (Abschnitt 17).

Merke

– Das Hartree-Fock-Verfahren ist eine um Antisymmetrisierung erweiterte mean-field-Theorie.

19.3 Korrelationen

Die Faktorisierung (mit oder ohne Antisymmetrisierung, Glg. 17.1 oder Glg. 17.2) setzt Wechselwirkungsfreiheit voraus. Wenn Wechselwirkungen vorliegen, kommt es zu Korrelationen.

Mit einer Korrelation ist gemeint, dass die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Auftreten von zwei Sachverhalten nicht das Produkt der Wahrscheinlichkeiten für die Sachverhalte einzeln ist. Einer Korrelation *kann* eine Kausal-Beziehung zugrunde liegen („post hoc, ergo propter hoc“). Zunächst ein Beispiel aus dem Alltag: In einer Klassenarbeit erhalten 10% 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 $0.01 = (0.1)^2$ sein. So ist es, wenn es während der Klassenarbeit keine Interaktionen zwischen Schüler A und Schüler B gegeben hat. Falls es aber zu einer Kommunikation zwischen beiden Schülern gekommen ist, ist die Wahrscheinlichkeit für eine gute Note von beiden Schülern 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.

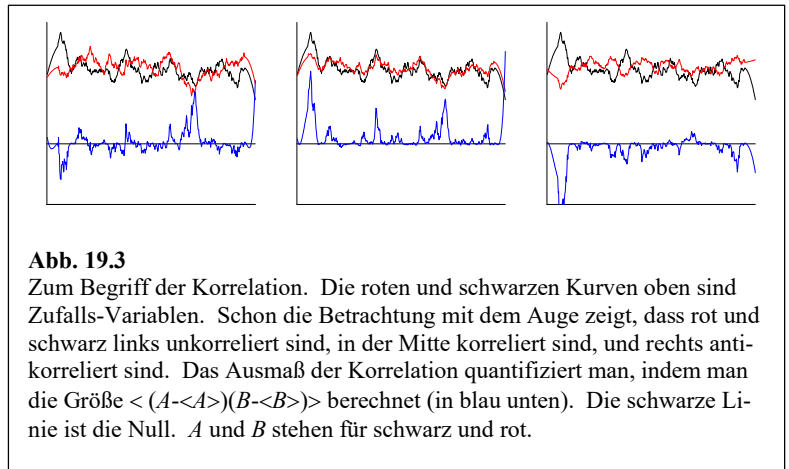


Abb. 19.3
Zum Begriff der Korrelation. Die roten und schwarzen Kurven oben sind Zufalls-Variablen. Schon die Betrachtung mit dem Auge zeigt, dass rot und schwarz links unkorreliert sind, in der Mitte korreliert sind, und rechts anti-korreliert sind. Das Ausmaß der Korrelation quantifiziert man, indem man die Größe $\langle (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) \rangle$ berechnet (in blau unten). Die schwarze Linie ist die Null. A und B stehen für schwarz und rot.

Für die Mittelwerte folgt aus der Nicht-Faktorisierung der Wahrscheinlichkeiten die Relation

Glg. 19.4

$$\langle (x - \langle x \rangle)(y - \langle y \rangle) \rangle \neq 0$$

x und y sind hier zwei Variablen, die einer Verteilung unterliegen. x und y waren ein Beispiel oben zwei Schulnoten. Ausmultiplizieren von Glg. 19.4 ergibt

Glg. 19.5

$$\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle \neq 0$$

Für unkorrelierte Paare x und y ist Mittelwert von xy gleich dem Produkt der Mittelwerte von x und y . Das Gleiche gilt für die Erwartungswerte der QM.

Wir vertiefen das Konzept von Korrelationen und ihren Konsequenzen für zeitgemittelte 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. 19.4). Die Venus bewegt sich aber ihrerseits. Man könnte in Gedanken die Masse der Venus gleichmäßig über ihre Bahn verteilen (so als würde es sich um einen Gürtel aus Staub handeln) und so ein zeitgemitteltes Potential errechnen. Dies greift aber insofern zu kurz, als dabei der Übertrag von Drehimpuls von der Venus auf die Erde bei einer Begegnung der beiden nicht erfasst wird. Wenn die Venus innen an der Erde vorbeizieht, verlangsamt sie

zunächst 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. Diesen Korrelations-Effekt kann man nur erfassen, wenn man die Rechnung mit den instantanen Wechselwirkungs-Potentialen durchführt.

Das zweite Beispiel entstammt der Molekülphysik. Betrachte zwei frei drehbare Dipole in einem gewissen Abstand voneinander, die so häufig stoßen, dass in Bezug auf die relative Orientierung der beiden ein thermisches Gleichgewicht erreicht wird. Für ein vereinzelt 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 relative Orientierung etwas häufiger eintritt als die ungünstige. Diese relativen 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 Polarisierung ist für jedes Molekül einzeln gleich null ($\langle P_i \rangle = 0$). Das Produkt der Polarisierungen zweier Moleküle in einem nicht zu großen Abstand ist kleiner als null ($\langle P_i P_j \rangle < 0$ für $i \neq j$). Die von den korrelierten Orientierungen hervorgerufene Anziehung führt den Namen Keesom-Wechselwirkung.

Ein ähnliches Argument wird bisweilen vorgebracht, um die Londonsche Dispersionswechselwirkung zu begründen. Diese wirkt auch zwischen unpolaren Atomen oder Molekülen. Die Wechselwirkungspartner senken ihre Energie, indem sie quantenmechanische-korrelierte Dipolmomente ausbilden ($\langle P_i P_j \rangle < 0$ für $i \neq j$ mit $\langle \dots \rangle$ dem Erwartungswert statt dem zeitlichem Mittelwert). 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 unpolaren Atome handelt es sich allerdings um Quantenfluktuationen. Diesen Fluktuationen liegt keine zeitliche Variabilität der Elektronendichte-Verteilung zugrunde, genauso wie einer Unschärfe Δx in der Unschärfe-Relation keine schnelle, irreguläre Bewegung des Elektrons im Intervall Δx zugrunde liegt. (Im Falle der Keesom-Wechselwirkung gibt es diese schnelle Bewegung sehr wohl.) Weil der Wechselwirkung keine echten Bewegungen von Elektronen zugrundeliegen, darf man sich die Dipole nicht als klassische Dipole vorstellen. Zu jedem Zeitpunkt ist der Erwartungswert $\langle P_i P_j \rangle$ kleiner null. Die einzelnen Erwartungswerte $\langle P_i \rangle$ und $\langle P_j \rangle$ sind aber null.

Weil das Hartree-Fock-Verfahren die instantanen Korrelationen (Abschnitt 19.3) vernachlässigt, sind die errechneten Energien in der Regel zu hoch. Korrelationen zu erfassen ist mit hohem Rechenaufwand verbunden. Zu den Optionen gehören das „Møller-Plesset-Verfahren“ und die „coupled-cluster-Methoden“. Unter den letzteren ist ein Verfahren mit dem Namen CCSD(T). Dies gilt als der „Gold-Standard.“

Merke

- Für korrelierte Ereignisketten sind die kombinierten Wahrscheinlichkeiten nicht die Produkte der Einzelwahrscheinlichkeiten.
- Korrelierte Orientierungen von Dipolen führen eine Anziehung zwischen Partikeln herbei.

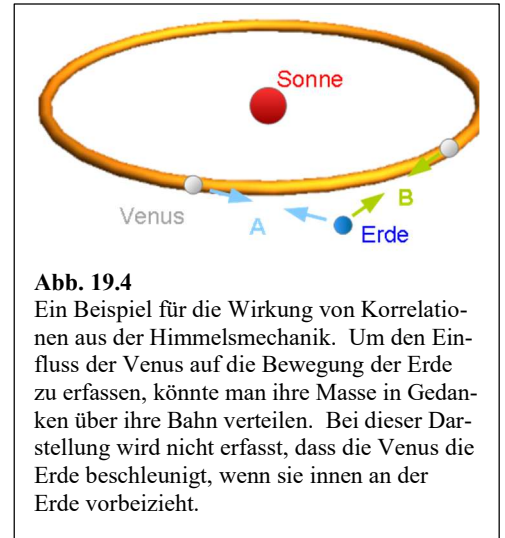


Abb. 19.4

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.

- Das Hartree-Fock-Verfahren erfasst die Korrelationen nicht. Korrelationen müssen im Nachgang berücksichtigt werden. Dies sind numerisch aufwendige Verfahren. Der „Gold-Standard“ ist CCSD(T).

19.4 Dichtefunktional-Theorie

Um die Effekte von Korrelationen im Nachgang zu einer Hartree-Fock-Rechnung zu berücksichtigen stehen grundsätzlich das „Møller-Plesset-Verfahren“ und die „coupled-cluster-Methode“ zur Verfügung. Beide sind teuer. Es gibt einen dritten, billigeren Weg. Die „Dichtefunktional-Theorie“ (density functional theory, 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. 19.6

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) - \epsilon_j \right) \varphi_j(r) = 0$$

Die 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 $n(\mathbf{r})$ auf.¹⁶³ Die Gesamt-Elektronendichte erhält man aus der Summe der Elektronendichten der Kohn-Sham-Funktionen:

Glg. 19.7

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r)|^2$$

Für v_{eff} schreibt man:

Glg. 19.8

$$v_{\text{eff}}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{\text{xc}}(r)$$

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. Der dritte Term v_{xc} ist das sogenannte Austausch-Korrelations-Potential („x“ für Englisch „exchange“, „c“ für „correlation“). Dies soll – wie der Name sagt – die Austausch-Wechselwirkung und den Korrelationen Rechnung tragen.¹⁶⁴ Es gibt viele verschiedene Vorschläge, wie $v_{\text{xc}}(r)$ zu gestalten sei. Neben der lokalen Elektronendichte kann z.B. auch der Gradient der Elektronendichte eingehen. DFT läuft ähnlich ab wie das Hartree-Fock-Verfahren. Weil die nachträgliche Behandlung der Korrelationen, wie sie im Møller-Plesset-Verfahren oder den coupled-cluster-Methoden umgesetzt wird, entfällt, ist die DFT effizienter als die ab-initio-Methoden.

Der DFT liegt ein Theorem von Hohenberg und Kohn zugrunde, demgemäß die DFT – wenn man das korrekte Funktional wählt – zu denselben Orbitalen führt wie die Schrödinger-Gleichung. Leider ist dieses

¹⁶³ Der Umstand, dass die Orbitale von einer Funktion *ohne* Phase (von der Funktion $n(r)$) vollständig determiniert sind, hat zu semiphilosophischen Betrachtungen aller Art Anlass gegeben. Es wurde behauptet, die Realität sei die Funktion $n(r)$ und nicht etwa die Wellenfunktion des Universums ψ . Die Realität ist ein scheues Wesen. Was immer man formuliert: Es sind Modelle – mit oder ohne Phase.

¹⁶⁴ Glg. 19.6, Glg. 19.7 und Glg. 19.8 sowie der umgebende Text sind entlehnt aus [de.wikipedia.org/wiki/Dichtefunktionaltheorie_\(Quantenphysik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Dichtefunktionaltheorie_(Quantenphysik))

"korrekte Funktional" nicht bekannt. Solange man dieses korrekte Funktional nicht kennt, wählt man approximative Funktionale und optimiert diese anhand der Übereinstimmung mit genauen Rechnungen an Modellsystemen. Je nach Problemklasse findet man verschiedene optimale Funktionale. Nachdem man sein Funktional validiert hat, wendet man die DFT mit diesem Funktional auf größere Moleküle (allgemeiner: größere Systeme) an, welche den genaueren Rechnungen nicht zugänglich sind. Hier kommt eine gewisse Empirie ins Spiel. Die Funktionale sind nicht mathematisch hergeleitet. Sie werden durch den Erfolg an den Modellsystemen gerechtfertigt.

Die Referenz aus Fußnote ¹⁶⁵ wertet eine Familie von Funktionalen aus und kommt zu dem Schluss, dass der quadratisch gemittelte Fehler der errechneten Energien bei etwa 7 kJ/mol liegt. Die Mittelung erfolgte über viele Moleküle. Zum Vergleich: Typische Bindungs-Energien betragen einige 100 kJ/mol. RT bei Raumtemperatur beträgt 4.8 kJ/mol.

Die Dichtefunktional-Theorie ist bei der Modellierung von Festkörpern und Oberflächen ähnlich erfolgreich wie bei der Modellierung von Molekülen.

Merke

- Die Dichtefunktional-Theorie (DFT) ist ähnlich aufwändig (ähnlich wenig aufwändig) wie das Hartree-Fock-Verfahren, erfasst aber die Korrelationen.
- Die DFT macht unkontrollierte Approximationen. Sie ist keine ab-initio-Methode.

19.5 Molekulardynamische Rechnungen

Für Rechnungen an großen Ensembles von Molekülen werden bisweilen zunächst mit quantenchemischen Methoden die Wechselwirkungspotentiale berechnet und dann anschließend die Trajektorien 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 noch Zufallskräfte ein, die eine Brown'sche Bewegung hervorrufen. Dieses Verfahren führt den Namen Molekulardynamik („molecular dynamics“, MD).

Wenn man Quanteneffekte in Molekulardynamik Simulationen berücksichtigen möchte, kann man auf die Carr-Parinello-Methode zurückgreifen. Diese ist ein Hybrid aus Quantenchemie und Molekulardynamik.

Merke

- MD-Rechnungen basieren auf der klassischen Mechanik. MD wird vor allem auf große Systeme mit vielen Molekülen angewandt.
- Die Trajektorien der Partikel werden aus den Kräften zwischen den Partikeln errechnet. Diese Kraftfelder genau genug zu kennen, ist ein gewisses Problem.

¹⁶⁵ Rui, Yuting et al. „The Best DFT Functional Is the Ensemble of Functionals.“ *Advanced Science* 11, 47 (2024):

20 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 11.5). In der statistischen Mechanik fehlt oft die Information über die Mikrozustände (Abschnitt 11.7). Zweitens ist das Unwissen oft vollkommen in dem Sinne, dass man Wahrscheinlichkeiten relativ einfach ausrechnen kann und dass man aus diesen Wahrscheinlichkeiten 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. 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.

Diese Sachverhalte werden in der QM mit der Dichtematrix mathematisch präzisiert. Anhand der Dichtematrix kann man formalisieren, was mit dem „Ignorieren der Verschränkungen“ gemeint ist. Gemeint ist die partielle Spurbildung. Ein Beispiel findet sich in Glg. 20.34. Auch die Von-Neumann-Entropie wird anhand der Dichtematrix definiert. NMR-Experimente werden oft mit der Dichtematrix modelliert.

Vorgreifend seien die Ergebnisse dieses Abschnitts zusammengefasst:

- a) Auch in klassischer Physik 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 Physik steigt die Entropie, wenn man im Rahmen eines coarse-graining Prozesses Teil-Eigenschaften eines Systems ignoriert.
- c) Auch in der klassischen Physik sind manche Fragen und hypothetische Antworten auf solche Fragen sinnlos. Die Entropie quantifiziert nur Wissen, das man haben könnte aber nicht hat (quantifiziert nur echtes Unwissen).
- d) Auch in der klassischen Physik beeinflussen Messungen das untersuchte System. Um einen Ball zu sehen, muss man ihn beleuchten. Dabei übertragen die Photonen einen Impuls auf den Ball.
- e) Die QM ist zunächst eine Wellenmechanik. Dies ändert nichts an den Aussagen a-d.
- f) In der QM gibt es Verschränkungen. Verschränkte Systeme sind Komposit-Systeme, welche als Ganze in einem wohldefinierten (reinen) Zustand sind, ohne dass eine solche Aussage über die Teilsysteme möglich wäre.
- g) Die Verschränkungen sind oft nicht-lokal.
- h) Auch in der QM steigt die Entropie an, wenn man im Rahmen eines coarse-graining Prozesses Teil-Eigenschaften eines Systems ignoriert. Zu diesen Teil-Eigenschaften gehören die Verschränkungen.
- i) Der quantenmechanische Messprozess beeinflusst das System oft in der Weise, dass eine Phasenbeziehung zu anderen Teilsystemen, mit denen vor der Messung eine Verschränkung bestand, so kompliziert wird, dass das Wiederherstellen der Ausgangssituation unmöglich wird. Die Fähigkeit zur Interferenz geht dann verloren.

- j) Wenn man sich im Rahmen einer Messung nur für die Stellung eines „Zeigers“, nicht aber für den Rest des Apparats interessiert, ignoriert man die Verschränkungen zwischen System und Apparat.
- k) Für Dekohärenz-Prozesse im Allgemeinen (zu unterscheiden von den Messungen im engeren Sinn) steht der Zeiger für den robusten Teil der Ergebnisse des Dekohärenz-Prozesses. Was genau dieser robuste Teil ist, kann eine durchaus schwierige Frage sein.

20.1 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. 20.1.¹⁶⁶ (Verwechseln sie nicht das Doppelpendel mit dem gekoppelten Pendel aus Abb. 13.5.) Das Doppelpendel hat zwei dynamische Variablen, nämlich die Winkel θ_1 und θ_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 als $mg l \sin\theta$. m ist die Masse des Pendels, $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ ist die Erdbeschleunigungskonstante und l ist 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.¹⁶⁷ 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.¹⁶⁸ Zumindest stellt sich diese Frage und die Frage allein hat dem Effekt diesen Namen gegeben.

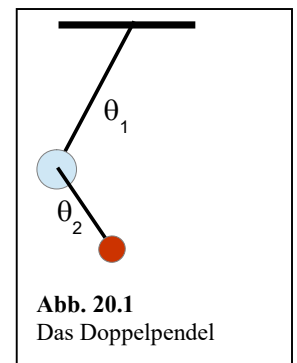


Abb. 20.1
Das Doppelpendel

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“.¹⁶⁹ Manchmal wird ganz einfach ein Fixpunkt eingenommen. Manchmal gibt es einen periodischen „Limit-Cycle“. So ist es bei manchen Maschinen nach

¹⁶⁶ 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.

¹⁶⁷ de.wikipedia.org/wiki/Doppelpendel

¹⁶⁸ 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. Siehe auch de.wikipedia.org/wiki/Schmetterlingseffekt

Nach Lorenz besteht deterministisches Chaos: „when the present determines the future, but the approximate present does not approximately determine the future“.

¹⁶⁹ Bisweilen werden solche bevorzugten Konfiguration irgendwann auch wieder verlassen. So geschieht es mit den „Resonanzen“ in der Planetenbewegung.

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 war. Es gibt bezüglich des Anwachsens der Entropie (des Anwachsens unseres Unwissens) einen charakteristischen Unterschied zwischen der klassischen Mechanik und der QM. Dieser liegt in den „verschränkten Zuständen“ begründet (Abschnitt 20.7). Das Anwachsen der Entropie als solches gibt es auch in der klassischen Mechanik auch.

Merke

- Deterministisches Chaos tritt ein, „when the present determines the future, but the approximate present does not approximately determine the future“ (Lorentz).
- Eine solche Situation verlangt nichtlineare Differentialgleichungen (z.B. nichtlineare Relationen zwischen Ort und Kraft).
- Unvorhersehbarkeit gibt es sowohl in der klassischen Mechanik als auch in der QM.

20.2 Die Entropie

An dieser Stelle müssen wir Unwissen quantifizieren und die Entropie einführen. Betrachte ein Teilchen, welches Ω verschiedene Zustände einnehmen kann und welches sich in jedem dieser Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit aufhält. Für diesen Fall ist die Entropie definiert als

Glg. 20.1

$$S = k_B \ln \Omega$$

Der Faktor k_B sorgt lediglich dafür, dass die Temperatur später die Einheit von Kelvin erhält.¹⁷⁰ 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 Ω_A und Ω_B . Betrachte drei Spins mit je zwei Zuständen ($|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$). Für das Gesamtsystem gibt es 8 Zustände (2^3 Zustände, nicht etwa 2×3 Zustände), nämlich die Zustände $|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle$. Daran hat man sich gewöhnt, aber es nicht trivial. Ω ist *multiplikativ* unter Zusammenfügung von Systemen. Weil das so ist, ist Ω keine „extensive Größe“. Extensive Größen sind additiv, wenn Systeme 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.¹⁷¹ Es gilt $S_{tot} = k_B \ln(\Omega_A \cdot \Omega_B) = k_B(\ln \Omega_A + \ln \Omega_B) = S_A + S_B$.

¹⁷⁰ Die Temperatur ist definiert über die Relation $1/T = dS/dU$.

¹⁷¹ 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

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 wahrscheinlicher als das „y“. Es könnte sich auch um einen Spin in 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. 20.2

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

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 von 0 die $-\infty$ ist. Der Grenzwert von $p_i \ln p_i$ ist null, weil im Grenzübergang $p_i \rightarrow 0$ der Wert von p_i schneller zu 0 strebt als $\ln p_i$ nach ∞ strebt.

Wir überzeugen uns zunächst davon, dass Glg. 20.2 für den Fall, dass alle Zustände gleich wahrscheinlich sind, zu Glg. 20.1 führt. Für diesen Fall sind alle p_i gleich $1/\Omega$ und die Entropie wird zu

Glg. 20.3

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega$$

Im zweiten Schritt wurde benutzt, dass die Anzahl der Summanden gleich Ω ist.

Glg. 20.2 begründet man am einfachsten ausgehend von Glg. 20.1, 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. 20.4

$$S = k_B \ln \Omega = -k_B \ln \frac{1}{\Omega} = -k_B \ln p = -k_B \langle \ln p \rangle = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

Die Definition der Entropie wie in Glg. 20.2 enthält Schwierigkeiten, die man nicht sofort erkennt. Die erste ist, dass die Definition eine bestimmte Anzahl von diskreten Zuständen voraussetzt. Wir werden in Abschnitt 20.1 ein Argument aus der klassischen Mechanik betrachten, wo diese Frage von Bedeutung sein wird. In der klassischen Mechanik ist ein Zustand ein Punkt in einem kontinuierlichen „Phasenraum“. Aus der Summe in Glg. 20.2 wird dann ein Integral mit der Einheit einer Wirkung (der Dimension von $\text{Ort} \times \text{Impuls}$). 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. 20.2 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

Theorem folgt aus allgemeinen thermodynamischen Betrachtungen. Jede mikroskopische Theorie der Quantengravitation muss die Bekenstein-Hawking-Bedingung erfüllen. (Auch am Anfang der QM stand mit der UV-Katastrophe eine thermodynamische Überlegung.)

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 Textes¹⁷² 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. 20.2 setzt weiterhin ein 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 betreffende 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“.¹⁷³ Das Relevanz-Konzept trennt die bekannten von den unbekanntenen 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.

Merke

- 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 $S = -k_B \sum (p_i \ln p_i)$.
- Die Entropie ist eine extensive Größe.

20.3 *Klassische Physik: Anwachsen der Entropie im Rahmen eines 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 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.)

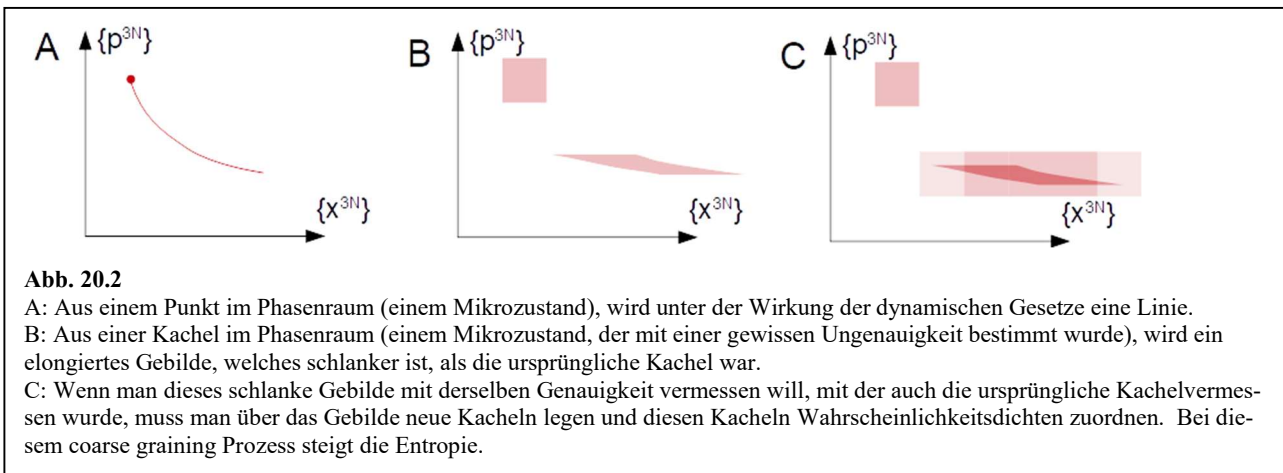
In der klassischen Mechanik wird der Zustand eines Systems bestimmt durch die Angabe der Orte und Impulse aller Partikel. Der betreffende Raum (der „Phasenraum“) hat $6N$ Dimensionen. N ist dabei die Teilchen-Anzahl; es gibt je 3 Dimensionen für Ort und Impuls. Wir betrachten in Abb. 17.2 einen zweidimensionalen Schnitt durch diesen Raum. Beachten Sie: Das *gesamte* System wird

¹⁷² Negentropie ist negative Entropie. Negentropie meint Unordnung, die vorliegen könnte, aber nicht vorliegt. Negentropie ist ein Maß für den Informationsgehalt eines Textes.

¹⁷³ H.D Zeh; Die Physik der Zeitrichtung, Springer 1984

durch *einen* Punkt im Phasenraum spezifiziert. Es ist nicht etwa so, dass jedes Partikel einen Punkt darstellen würde.

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 als¹⁸⁴

Glg. 20.5

$$H = - \int f \ln f \, d\Gamma$$

$d\Gamma$ 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 das kleine Quadrat 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 fort-schreiben, 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 Größe der Messgenauigkeit entsprechen.¹⁷⁴ Dann

¹⁷⁴ 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.

mittelt man die Wahrscheinlichkeitsdichte über diese neuen Zellen. Erst in diesem Moment steigt der Wert von H .¹⁷⁵

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.

Merke

– Die Entropie steigt dann und nur dann an, wenn ein coarse graining vorgenommen wird.

20.4 Anwachsen der quantenmechanischen Entropie, wenn Verschränkungen ignoriert werden

In Abschnitt 20.7 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 σ_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 σ_x -Operator mit dem gleichen Eigenwert sind (also nicht Eigenzustände zu σ_z sind). Es handelt sich dann um eine kohärente Überlagerung von $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$. Dies ist ein sogenannter *reiner Zustand* (Abschnitt 20.7). Die Entropie dieses Ensembles (vor der Messung von σ_z) ist Null. Weil die Messungen von σ_z nicht an Eigenzuständen zu σ_z ausgeführt werden, führen sie nicht immer zu dem gleichen Ergebnis. Die beiden oben genannten Situationen kann man voneinander unterscheiden, indem man σ_x misst. Wenn man nur σ_z misst, kann man sie nicht unterscheiden, aber diese Beschränkung ist unnötig.

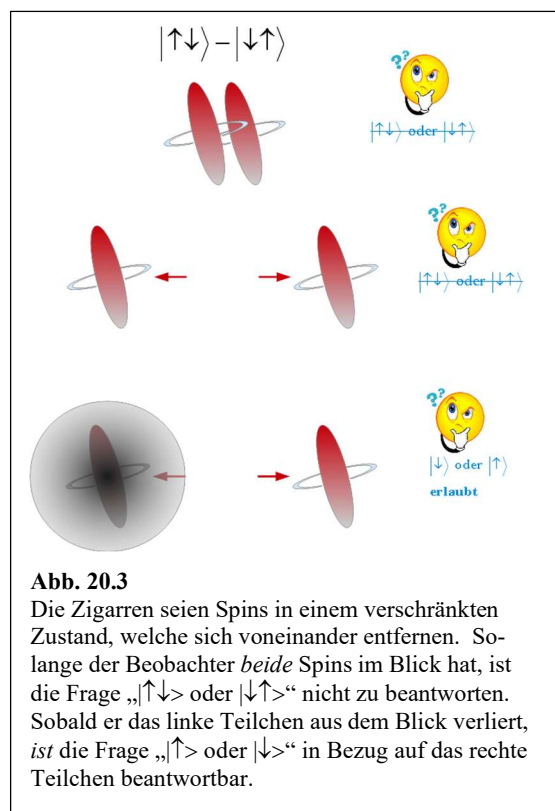


Abb. 20.3 Die Zigarren seien Spins in einem verschränkten Zustand, welche sich voneinander entfernen. Solange der Beobachter *beide* Spins im Blick hat, ist die Frage „ $|\uparrow\downarrow\rangle$ oder $|\downarrow\uparrow\rangle$ “ nicht zu beantworten. Sobald er das linke Teilchen aus dem Blick verliert, ist die Frage „ $|\uparrow\rangle$ oder $|\downarrow\rangle$ “ in Bezug auf das rechte Teilchen beantwortbar.

Wenn wir in unserer Umwelt nach Mustern suchen um sie zu ordnen, erscheint uns ein großer roter Fleck immer bedeutender 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).

¹⁷⁵ Dieses Argument geht auf Gibbs zurück, nicht auf Boltzmann. 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.

Soweit zu reinen Zuständen (mit der Entropie Null) und zu gemischten Zuständen (mit einer Entropie größer als Null). Auch in der QM nimmt die Entropie von Zeit zu Zeit zu und auch in der QM hat diese Entropie-Zunahme 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. 20.3). Sei die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigbar und seien die Spins im Singulett-Zustand. Dann ist der Spinanteil der Wellenfunktion gegeben durch

Glg. 20.6

$$\sigma_{tot} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \right)$$

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. Ein reiner Zustand kann durchaus ein Zustand eines Ensembles sein, dessen Mitglieder räumlich getrennt sind. Die QM 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 20.7), 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 Beobachter 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. 11.8).

20.5 Quanten-Nichtlokalität

Verschränkte Quantensysteme zeigen eine Eigentümlichkeit, die im Jahre 1935 zum ersten Mal von Einstein, Podolsky und Rosen beschrieben wurde (deshalb: „EPR-Paradoxon“). Das Argument wurde 1964 von Bell vertieft. Bell erkannte, dass Messungen an verschränkten, räumlich getrennten Quantenobjekten zu korrelierten Ergebnissen führen, die dem „lokalen Realismus“¹⁷⁶ widersprechen.

¹⁷⁶ 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 determinieren würden.

Es gibt zwei populäre Systeme für die Experiment zur Nichtlokalität, nämlich das Spin-Singulett und zwei verschränkte Photonen. In Abschnitt 20.4 wurde mit dem Spin-Singulett argumentiert. Wir wechseln jetzt zu den verschränkten Photonen. Verschränkte Photonen sind Zwillinge so wie die beiden Spins des Spin-Singulett. 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.¹⁷⁷ Das Argument bleibt gleich.

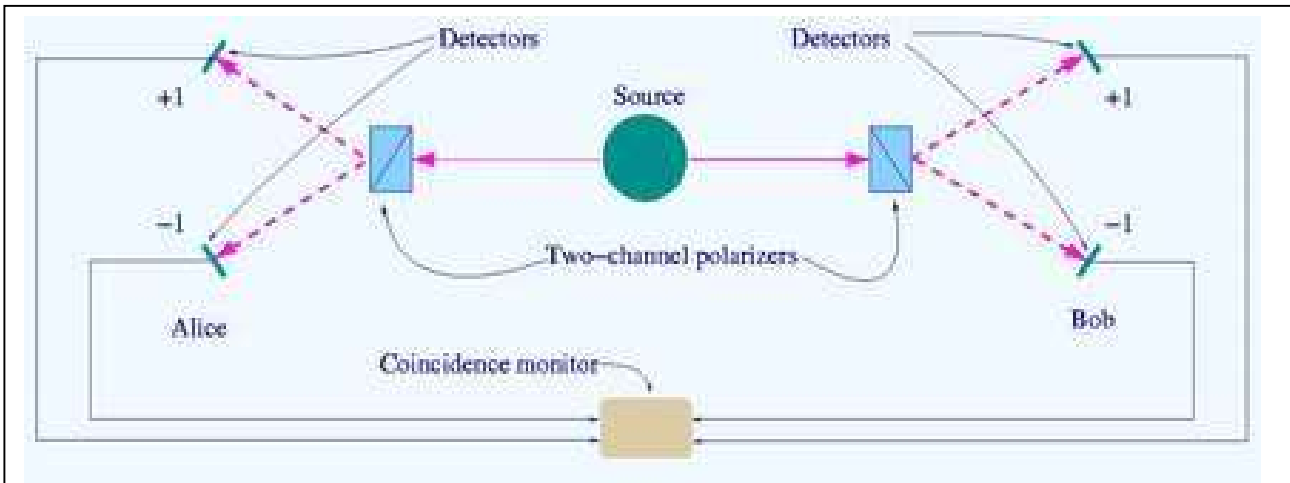


Abb. 20.4
 Zum Mess-Aufbau zur Überprüfung des EPR Paradoxons
de.wikipedia.org/wiki/Bellsche_Ungleichung

Zwei Experimentatoren („Alice“ und „Bob“, Abb. 20.4) 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.) Alice und Bob stellen ihren Photonen die Fragen der Form „Wirst Du von diesem Polarisator transmittiert oder reflektiert?“ Alice und Bob vermessen stets eineiige Zwillinge, die in allen Eigenschaften übereinstimmen. Alice und Bob könnten sich nun zusammensetzen und einem einzelne Photon nacheinander ihre Polarisatoren in den Weg stellen. Dann würden sie ihre Fragen an ein und dasselbe Photon richten. Dann wird die erste Messung an dem einen Photon die Antwort auf die zweite Frage an dasselbe Photon beeinflussen. So ist es und das ist nicht erstaunlich. Zu dieser wechselseitigen Einflussnahme kommt es aber auch, wenn die beiden Fragen an die Mitglieder des Zwillingspaars separat gestellt werden. Dabei kann die Entfernung so groß sein, dass die beiden Detektoren aufgrund der endlichen Lichtlaufzeit unmöglich miteinander geredet haben können.

Der Widerspruch zwischen diesem Ergebnis und unseren gewohnten Denkweisen wird mit der Bell’schen Ungleichung präzisiert. Wir formulieren die Bell’sche Ungleichung in einer anthropomorphisierten Variante. Im Experiment wird es drei Polarisator-Stellungen geben (0° , 30° und 60°), welche 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

¹⁷⁷ Auch das ist experimentell realisierbar.

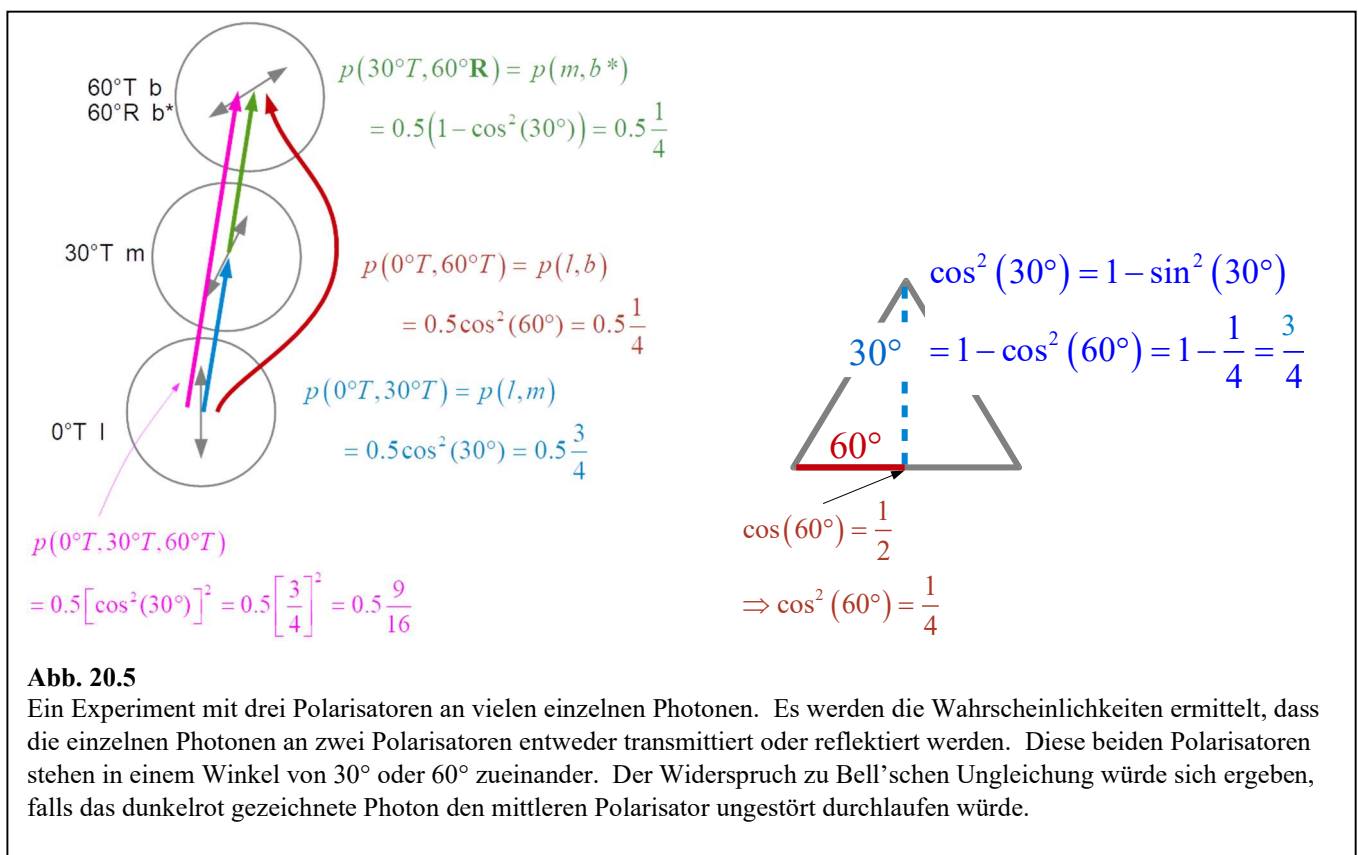
$$p(l, m) = p(l, m, b) + p(l, m, b^*)$$

denn die männlichen Linkshänder sind entweder blauäugig oder nicht. Deshalb gilt auch

$$p(l, m) \leq p(l, m \text{ oder } m^*, b) + p(l \text{ oder } l^*, m, b^*)$$

$$p(l, m) \leq p(l, b) + p(m, b^*)$$

Glg. 20.8 unten ist die Bell'sche Ungleichung. Die Herleitung ist so elementar, dass man ihre Verletzung für ein Ding der Unmöglichkeit halten sollte. Beachten Sie: Alice und Bob können gemeinsam nur zwei Fragen stellen. Die Wahrscheinlichkeit $p(l, m, b)$ wäre experimentell nicht zugänglich. Die Terme in Glg. 20.8 unten *sind* alle zugänglich. Die Bell'schen Ungleichung kann experimentell geprüft werden. Sie wird vom Experiment verletzt. Die implizite – nicht gerechtfertigte – Voraussetzung hinter der Bell'schen Ungleichung ist der *lokale Realismus*. Die beiden Personen haben diese Eigenschaften und sie sagen die Wahrheit. Sie überlegen sich ihre Antwort nicht erst dann, wenn die Frage gestellt wird. Insbesondere stellen sie solche Überlegungen nicht gemeinsam an, wenn sie sich an verschiedenen Orten befinden.



Wir besprechen die Experimente in einer etwas idealisierten Form, die von der Historie abweicht. Betrachte vorbereitend die in Abb. 18.6 dargestellte Situation, welche vordergründig die Bell'sche Ungleichung verletzt, aber nur vordergründig. 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 .

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 Wahrscheinlichkeit 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. 20.9

$$E = E_{\parallel} \cos(\theta) + E_{\perp} \sin(\theta)$$

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 $0.5 \times \cos^2(30^\circ)$. $p(l,b)$ ist gegeben als $0.5 \times \cos^2(60^\circ)$. $p(m,b^*)$ ist $0.5 \times (1 - \cos^2(30^\circ))$, 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. 20.5 nochmals zusammengetragen. Wir setzen ein:

Glg. 20.10

$$p(l,m) \leq p(l,b) + p(m,b^*)$$

$$0.5 \frac{3}{4} \stackrel{?}{\leq} 0.5 \frac{1}{4} + 0.5 \frac{1}{4}$$

Glg. 20.10 unten steht im Widerspruch zu der uns bekannten Algebra. Nachdem diese beiden Gleichungen aus dem lokalen Realismus und den Gesetzen der Optik abgeleitet waren, stehen die Gesetze der Optik scheinbar im Widerspruch zur Bell'schen Ungleichung. Das tun sie aber nicht wirklich, denn eigentlich müsste man den geschwungenen roten Pfeil in Abb. 20.5 durch den Pfeil in Magenta ersetzen. Wenn dieses Photon den 30° -Polarisator durchläuft, verändert diese erste Messung den Zustand des Photons.¹⁷⁸ Sie lässt dieses Photon „kollabieren“ in einen der Eigenzustände des zugehörigen Operators („vertikal polarisiert“ oder „horizontal polarisiert“ relativ zu diesem Polarisator). Der Wahrscheinlichkeit der Transmission durch beide Polarisatoren ist dann $(3/4)^2 = 9/16$. Wenn man in Glg. 20.10 unten für $p(l,b)$ den Wert $0.5 \cdot 9/16$ einsetzt, ist die Bell'sche Ungleichung erfüllt.¹⁷⁹ Wenn

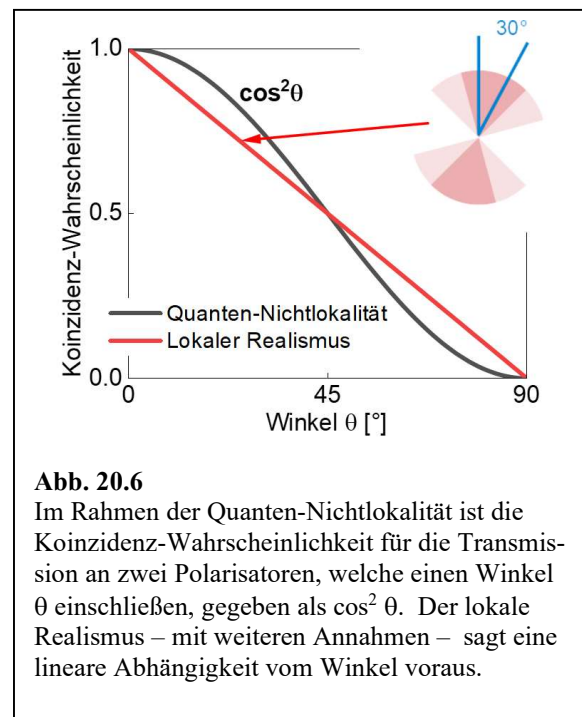
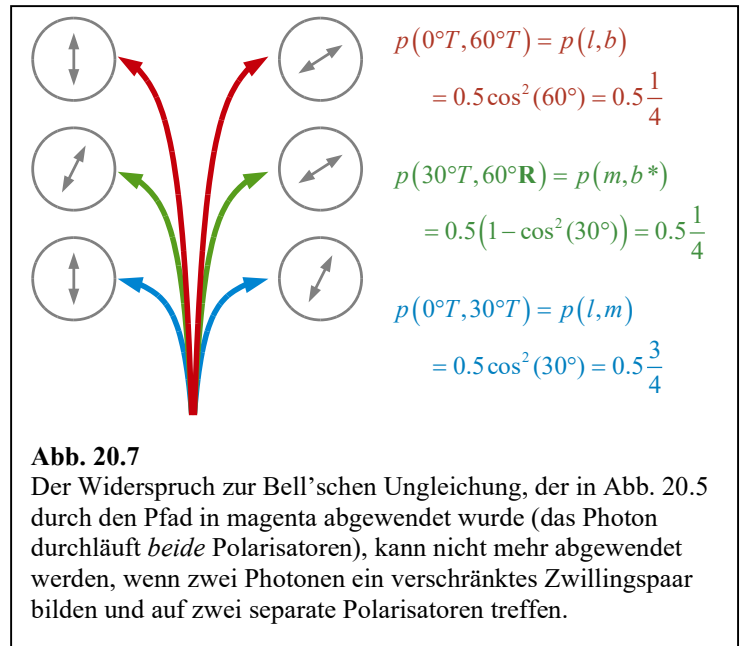
¹⁷⁸ Dass ein Polarisator den Polarisationszustand nicht nur misst, sondern auch verändert, kann man auch aus dem folgenden Experiment ersehen. Betrachte in einem ersten Schritt zwei gekreuzte Polarisatoren. Es kommt zur Auslöschung. Danach stelle zwischen die beiden gekreuzten Polarisatoren einen dritten Polarisator mit einer Durchlassrichtung von 45° . Wenn dieser Polarisator eingefügt wird, durchlaufen $1/4$ aller Photonen die Vorrichtung. Der zweite Polarisator unter 45° lässt 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 und der letzte Polarisator löscht erneut die Hälfte dieser Photonen aus.

¹⁷⁹ Es ist instruktiv, die Winkel 30° und 60° durch die kleinen Winkel θ und 2θ zu ersetzen. Dann kann man den $\cos^2\theta$ Taylorentwickeln als $\cos^2\theta \approx 1 - \theta^2$. Aus Glg. 20.10 wird $(1 - \theta^2) \leq (1 - 4\theta^2) + (1 - (1 - \theta^2))$, was der Algebra widerspricht. Wenn man aber den Term $(1 - 4\theta^2)$ ersetzt durch $(1 - \theta^2)^2 \approx (1 - 2\theta^2)$, ist die Algebra nicht verletzt. Der Term $(1 - 2\theta^2)$ entspricht dem $9/16$ im Text.

man einer veränderten „Person“ mit dem zweiten Polarisator eine zweite Frage stellt, beeinflusst die erste Messung die Antwort auf die zweite Frage. Dass Messungen Zustände verändern, ist schon vielfach besprochen worden.

Der Widerspruch zum lokalen Realismus tritt ein, wenn diese beiden Messungen nicht nacheinander an demselben Photon erfolgen, sondern gleichzeitig an zwei Photonen, die ein Zwillingpaar 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 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. Die Quantenmechanik verletzt einen hypothetischen lokalen Realismus. Einstein, Podolski und Rosen hatten dieses Ergebnis (in einer komplizierten, schwer verständlichen Form) antizipiert und daraus geschlossen, dass an der Quantenmechanik etwas faul sein müsse. Die Experimente gab es damals noch nicht. Heute hat man sich an die Quanten-Nichtlokalität gewöhnt.

Eine einfachere Darstellung der Experimente zur Nichtlokalität (die aber nicht zwingend den lokalen Realismus widerlegt) geht von einer Messung bei nur einem Winkel aus. Wenn Alice und Bob ihre Polarisatoren mit einem relativen Winkel von 30° aufstellen, ist die Koinzidenz-Wahrscheinlichkeit gegeben als $\cos^2(30^\circ) = 3/4$. Die Koinzidenz-Wahrscheinlichkeit gemäß Bell-Theorem mit verborgenen Variablen wäre $2/3$. Das sieht man wie folgt ein. Im Rahmen des lokalen Realismus nimmt man an, dass jedem Photon ein fester („verborgener“) Parameter λ zugeordnet sei (ein Zeiger auf einen bestimmten Winkel, der für beide Photonen gleich ist). Ein Detektor hinter einem Polarisator klickt, wenn λ zwischen -45° und $+45^\circ$ liegt ($\pm 45^\circ$ relativ zur Durchlassrichtung dieses Polarisators). Wenn Alice und Bob ihre Polarisatoren relativ zueinander verdrehen, vermindern sie den Überlapp ihrer Akzeptanz-Bereiche. Der Überlappbereich ist in Abb. 20.6 dunkelrot schraffiert. Der Überlapp ist perfekt bei 0° , er verschwindet bei 90° und er hängt für Winkel zwischen 0° und 90° linear vom Winkel ab. Ein Winkel von $30^\circ = 1/3 \times 90^\circ$ führt dann zu einer Koinzidenz-



Die Eigentümlichkeit würde ebenfalls verschwinden, wenn man $\cos^2\theta$ durch den Term $1-\theta$ ersetzen dürfte. Aus Glg. 20.10 würde dann $(1-\theta) \leq (1-2\theta)+(1-(1-\theta))$, das letztere algebraisch korrekt.

Wahrscheinlichkeit von $1 - 1/3 = 2/3$ (Abb. 20.6). Dieses Argument macht Annahmen. Es macht keinen Gebrauch von der Bell'schen Ungleichung und lässt insofern Raum für Diskussionen. Um den Widerspruch zur Bell'schen Ungleichung zu beweisen, müssen Messungen bei mehreren relativen Winkeln entlang der Diskussion im Umfeld von Glg. 20.6 durchgeführt werden.

Die Darstellung oben anhand der drei Polarisatoren (angelehnt an einen Abschnitt aus dem deutschen Wikipedia-Artikel zur Bell'schen Ungleichung) geht über einige Komplikationen hinweg. Es bleiben Schlupflöcher offen, durch welche verborgene Variablen ihre Wirkung entfalten könnten. Erst nachdem diese Schlupflöcher mit anderen Experimenten geschlossen worden waren, gab es für die Quanten-Nichtlokalität den Nobelpreis.

20.6 Das no-cloning Theorem

Die ersten Experimente zur Verletzung der Bell'schen Ungleichung wurden von John Clauser durchgeführt, seinerzeit 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 die Relevanz der Quanten-Nichtlokalität erkannt hatten und honorige Persönlichkeiten arrogant wurden. Um die Nichtlokalität rankten sich Ideen, über die man heute schmunzelt. Alles sollte mit allem zusammenhängen. Es war die Rede von „Holismus“ und der führte direkt zum Buddhismus und vielem mehr. Es sei das Buch „How the Hippies Saved Physics“ empfohlen. Feynman kam mit dieser Hippie-Spezies nicht so recht klar.

Im Zuge dieses Prozesses meldete Nick Herbert – einer der Wortführer der hippie-physicists – ein Patent an. Kein Zweifel, er hoffte auf Reichtum. Nick meinte, Alice könne Bob unter Ausnutzung der Quanten-Nichtlokalität mit Überlichtgeschwindigkeit mitteilen, wie ihr Polarisator steht. Diese ultraschnelle Kommunikation – für die sich auch das Verteidigungsministerium der Reagan-Administration interessierte – ist jedoch nicht möglich. Dazu müssten Alice und Bob ihre Messungen an einem Ensemble von identischen verschränkten Photonenpaaren durchführen. Nur dann kann Bob aus einer statistischen Analyse seiner vielen Mess-Ergebnisse erschließen, wie Alice ihren Polarisator gestellt hat. Solche Familien von identischen Photonenpaaren kann man aber nicht erzeugen. Dies verbietet das no-cloning Theorem. Nick Herbert irrte¹⁸⁰ und auf dem Weg zur Widerlegung seines Vorschlags wurde das „no-cloning Theorem“ gefunden.¹⁸¹ Das no-cloning Theorem besagt, dass bei dem versuchten Kopieren eines Zustands auf einen anderen Zustand die ursprüngliche Information verändert wird. Im Folgenden wird zunächst eine einfache Erklärung des no-cloning Theorems versucht. Danach werden die Implikationen diskutiert.

In der linearen Algebra kann man – etwas vereinfachend – zwischen den Streckungen und den Drehungen des Raums unterscheiden. Der „Raum“ ist der Hilbert-Raum der Wellenfunktionen (Abschnitt 12.1). Eine Wellenfunktion ist ein Vektor im Hilbert-Raum. Die „Messungen“ entsprechen den Streckungen. Die betreffenden Matrizen sind „selbstadjungiert“. Solange die Messungen nicht erfolgen,¹⁸² entwickelt sich das System gemäß einer unitären Transformation, also gemäß einer komplexen Erweiterung einer Dreh-Transformation. Die unitären Transformationen lösen die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung. Die Drehungen (die unitären Transformationen) lassen alle Längen und alle Winkel unverändert.

¹⁸⁰ Weil Alice nicht in der Lage ist, Bob irgendetwas mitzuteilen, kann sie auch an der Stelle von Bobs Polarisator nichts „bewirken“. Die „spukhafte Fernwirkung“ aus dem Einstein-Zitat ist genau genommen keine Wirkung. Alice und Bob sind beide Zuschauer.

¹⁸¹ Als das no-cloning Theorem wichtig wurde, fand man ältere Formulierungen und Beweise, die nicht beachtet worden waren.

¹⁸² Messungen würden offene Quantensysteme involvieren. Das no-cloning Theorem gilt für geschlossene Quantensysteme.

Damit ist der Weg zum no-cloning Theorem frei. Beim Klonen (beim Kopieren unter Erhalt aller ursprünglichen Informationen) müsste man einen Vektor so drehen, dass er mit dem zu kopierenden Vektor übereinstimmt (Abb. 20.10). Dieser andere Vektor müsste bleiben wo er ist. Der Winkel zwischen beiden Vektoren war vor dem Klonen größer als Null und ist nach dem Klonen Null. Dies ist keine unitäre Transformation und deshalb unmöglich.

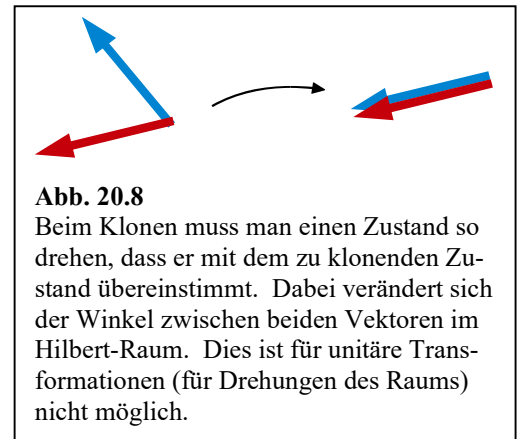


Abb. 20.8
Beim Klonen muss man einen Zustand so drehen, dass er mit dem zu klonenden Zustand übereinstimmt. Dabei verändert sich der Winkel zwischen beiden Vektoren im Hilbert-Raum. Dies ist für unitäre Transformationen (für Drehungen des Raums) nicht möglich.

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 einen Lauschvorgang bemerken würde.
- Das no-cloning Theorem impliziert, dass man die Ergebnisse der sehr vielen Rechnungen, die ein Quantencomputer parallel durchgeführt hat, nur zu einem kleinen Teil auslesen kann, weil man beim Lesen stets andere Ergebnisse verändert. Warum dann die vielen Rechnungen? Diese vielen Rechnungen helfen bei den needle-in-a-haystack-Problemen. In diesen Fällen liest man die „Nadel“ aus und lässt den Heuhaufen unbeachtet.¹⁸³ Ein Beispiel ist die Zerlegung einer sehr großen Zahl in zwei ebenfalls sehr große Primfaktoren. Da hilft nur Probieren und diese Tests sind sehr zahlreich. Der Algorithmus muss so gestaltet werden, dass das ausgelesene Ergebnis das eine interessante Ergebnis ist (will sagen, dass das Ergebnis die beiden Primzahlen benennt). Das ist möglich.

20.7 Die Dichtematrix, reine und gemischte Zustände

Um ein Anwachsen der Entropie wie in Abschnitt 20.3 dargestellt auch für die QM zu formulieren, ersetzt man die Funktion f aus Glg. 20.5 (eine Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum) durch die sogenannte Dichtematrix $\hat{\rho}$. Gegeben sei ein Ensemble von quantenmechanischen Systemen. Die Systeme sollen im Folgenden Einzelpartikel sein. (Das wird sich Abschnitt 20.9 ändern, wenn verschränkte Partikel betrachtet werden.) 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 im Allgemeinen für die verschiedenen Partikel verschieden sein. Wer nur Mittelwerte von $\langle c_{n,k} \rangle_k$ kennt, weiß dann nicht alles über das System, was es zu wissen gibt. Es gibt dann eine nicht verschwindende Entropie.

Die Einträge der *Dichtematrix* sind gegeben als

Glg. 20.11

$$\rho_{mn} = \left\langle c_{m,k}^* c_{n,k} \right\rangle_{\text{Partikel } k}$$

Achtung: Es wird hier nicht über die Koeffizienten gemittelt, sondern über Produkte von je zwei Koeffizienten.

Betrachte ein Ensemble von Partikeln, die alle in einem der Zustände mit den Indices n sind, die aber nicht alle in demselben Zustand sind. (Schließe kohärente Überlagerungen von Zuständen mit verschiede-

¹⁸³ Das Auslesen der „Nadel“ wirbelt den Heuhaufen durcheinander, aber das ist kein Problem.

nen n aus.) Dann ist die Dichtematrix eine Diagonalmatrix mit reellen Einträgen. Die einzelnen Koeffizienten c_n haben relative Phasen, aber die Diagonalelemente $\rho_{nn} = c_n^* c_n = |c_n|^2$ enthalten diese Phaseninformation nicht. Insofern beschreibt die Dichtematrix eine inkohärente Superposition.¹⁸⁴ Wenn ein Ensemble von Untersystemen mit einer Dichtematrix beschrieben wird, werden Verschränkungen zwischen den Untersystemen ignoriert. Die Verschränkungen *innerhalb* der Untersysteme werden vom Dichtematrix-Formalismus erfasst (Abschnitt 20.9).

Bisweilen gibt es Unter-Ensembles (mit Index j), deren Mitglieder alle in demselben Zustand sind. Dann kann die Mittelung auch über die Unter-Ensembles erfolgen. Für diese Situation gilt die Formel

$$\rho_{mn} = \sum_j p_j c_{n,j}^* c_{m,j}$$

Glg. 20.12

p_j ist der Anteil des Unter-Ensembles j am Gesamt-Ensemble.

Der Dichtematrix entspricht ein „Dichte-Operator“, gegeben als

$$\hat{\rho} = \sum_j p_j |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|$$

Glg. 20.13

$|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|$ ist der Projektions-Operator. Er projiziert die Wellenfunktion auf den Zustand $|\varphi_j\rangle$. Man beachte: Auch bei dieser Definition geht die Phaseninformation verloren, weil $|\varphi_j\rangle$ und $\langle\varphi_j|$ die Phase mit entgegengesetztem Vorzeichen enthalten.¹⁸⁵ Auch $\hat{\rho}$ beschreibt eine inkohärente Superposition.¹⁸⁶

Bei der Berechnung des Erwartungswerts, welcher sich bei einer Messung an einer solchen inkohärenten Superpositionen (einem „gemischten Ensemble“) einstellt, muss die Dichtematrix berücksichtigt werden. Es gilt

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_j p_j \langle \psi_j | A | \psi_j \rangle = \sum_j \sum_i p_j \langle \psi_j | \psi_i \rangle \langle \psi_i | A | \psi_j \rangle = \sum_i p_i \text{tr}(|\psi_i\rangle\langle\psi_i| \hat{A}) \\ &= \text{tr}\left(\sum_i p_j |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \hat{A}\right) = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{A}) \end{aligned}$$

Glg. 20.14

„tr“ steht für die Spurbildung („tr“ für Englisch „trace“). Die Spur ist die Summe der Diagonal-Elemente einer Matrix. Weil die Spur Koordinaten-invariant ist, hängt der Erwartungswert nicht davon ab, welcher Satz von Basis-Funktion bei der Berechnung von $\hat{\rho}$ verwendet wurde.

Ohne Beweis berichten wir die von Neumann-Gleichung. Die zeitliche Ableitung der Dichtematrix ist gegeben als¹⁸⁷

¹⁸⁴ Eine inkohärente Superposition ist stets inkohärent im Auge des Betrachters. Der Betrachter ignoriert die relativen Phasen.

¹⁸⁵ $|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|$ angewandt auf ψ ist $\varphi_j \int \varphi_j^* \psi dV$

¹⁸⁶ Achtung: Ignoriert wird die relative Phase zwischen verschiedenen Partikeln, nicht die relative Phase zwischen zwei Koeffizienten c_n und c_m für ein Partikel k . Die komplexen Produkte $c_n^* c_m$ kann man über alle Partikel mitteln. Wenn die relativen Phasen zwischen c_n und c_m für die verschiedenen Partikel völlig zufällig verteilt sind, ist $\langle c_n^* c_m \rangle$ gleich null. Wenn sie es nicht sind, sind die Nicht-Diagonal-Elemente der Dichtematrix ungleich null. Ein Beispiel ist in Glg. 20.26 angegeben.

¹⁸⁷ Eine Herleitung findet sich in de.wikipedia.org/wiki/Von-Neumann-Gleichung

Glg. 20.15

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{-i}{\hbar} (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H})$$

Der Term in Klammern heißt auch „Kommutator von $\hat{\rho}$ und \hat{H} “.

Bisweilen wird die von-Neumann-Gleichung erweitert zur „stochastischen Liouville Gleichung“:

Glg. 20.16

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{-i}{\hbar} (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}) + \hat{R} \hat{\rho}$$

\hat{R} ist hier die Relaxations-Matrix. Der Text unter Glg. 20.26 geht auf Relaxationen ein.

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. 20.17

$$\rho = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Dieses Ensemble konstituiert einen sogenannten *reinen* Zustand,¹⁸⁸ 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 σ_x -Operator. Die Eigenzustände zum σ_x -Operator sind $(1,1)/2^{1/2}$ und $(-1,1)/2^{1/2}$ (Abschnitt 16). Man kann den $(1,0)$ Zustand darstellen als eine kohärente Überlagerung der Zustände $(1,1)$ und $(-1,1)$ (darstellen als $((1,1) + (-1,1))/2^{1/2}$). 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 $\alpha = 51\%$ 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 muss man die z -Komponente des Spins messen, was man immer tun kann. Dies ist ein *gemischter* Zustand. Seine Dichtematrix ist

Glg. 20.18

$$\rho = \begin{bmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & 1 - \alpha \end{bmatrix}$$

Es könnte auch sein, dass sich alle Spins im Eigenzustand zum σ_x -Operator (nicht zum σ_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. 20.19

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

¹⁸⁸ Die Begriffe „reiner Zustand“ und „gemischter Zustand“ beziehen sich hier auf Ensembles, nicht auf Wellenfunktionen.

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. 20.17. Dass Glg. 20.19 einen reinen Zustand beschreibt, machen wir uns im Folgenden klar.

Wie Glg. 20.11 zeigt, ist die Dichtematrix hermitisch und damit auch diagonalisierbar. Nur den Dichtematrizen in Diagonalform sieht man sofort an, ob sie einen reinen oder um einen gemischten Zustand beschreiben. Die Vorgehensweise lautet also: Bringe die Dichtematrix zunächst in Diagonalform. Wenn alle Diagonalelemente bis auf eines null sind, ist der Zustand rein.¹⁸⁹ Um Diagonalform zu erreichen, muss man die Eigenwerte der Dichtematrix zu berechnen. Zu lösen ist die Eigenwert-Gleichung

Glg. 20.20

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \beta_{1,2} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

$\beta_{1,2}$ sind die beiden der Eigenwerte. Wir bringen den Eigenwert auf die linke Seite und setzen die Determinante zu null:

Glg. 20.21

$$\left(\frac{1}{2} - \beta \right)^2 - \frac{1}{4} = 0$$

Diese Gleichung wird erfüllt, wenn β entweder 0 oder 1 ist. Die Diagonalelemente der diagonalisierten Matrix sind 0 und 1; die Dichtematrix aus Glg. 20.19 beschreibt damit einen reinen Zustand.

20.8 Das Hahn'sche Echo (Spin-Echo), NMR-Relaxometrie

Wir illustrieren die Anwendung der Dichtematrix anhand der Kern-Spin-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 $k_B T$. Wir beschränken uns auf eine Teilmenge 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 diese Teilmenge zeigen alle Spins nach oben. Alternativ könnten wir ein Gedanken-Experiment bei tiefer Temperatur durchführen.

Aus dem reinen Ensemble aus Eigenzuständen zum σ_z -Operator wird durch Applikation eines sogenannten „ $\pi/2$ -Pulses“ ein reines Ensemble aus einem Eigenzustand zum σ_x -Operator. Wir akzeptieren hier, einfach, dass es solche Radio-Pulse gibt (s. auch Abschnitt 16.2). Die Dichtematrix vor dem Puls war

Glg. 20.22

$$\rho_{\text{GrundZ}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Die Dichtematrix nach dem $\pi/2$ -Puls ist

¹⁸⁹ Es gibt andere Möglichkeiten, reine Zustände als solche zu erkennen. Siehe dazu de.wikipedia.org/wiki/Dichteoperator

$$\rho_{1,1} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Übungsaufgabe: Leiten Sie Formel Glg. 20.23 aus Glg. 20.11 her.

Wie in Abschnitt 20.7 besprochen, präzediert die transversale Polarisation nach dem $\pi/2$ -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 σ_y -Operator mit dem Eigenwert $\sigma_y = +1/2\hbar$. Die Dichtematrix ist dann

$$\hat{\rho}_{1,i} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{bmatrix}$$

Übungsaufgabe: Berechnen Sie die Eigenwerte der Matrix aus Glg. 20.24 und zeigen Sie, dass diese Matrix einen reinen Zustand beschreibt.

Allgemein können wir schreiben

$$\rho(t) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \exp(i\phi(t)) \\ \exp(-i\phi(t)) & 1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \exp(i\omega_L t) \\ \exp(-i\omega_L t) & 1 \end{bmatrix}$$

Wie gesagt: Diese Situation ist idealisiert. Es sind zwei Modifikationen nötig:

- Es haben nicht alle Spins die gleiche Larmor-Frequenz
- Die Präzession um die z-Achse wird durch Wechselwirkungen gestört.

Wegen diesen Komplikationen muss man schreiben:

$$\rho(t) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \langle \exp(i\phi(t)) \rangle \\ \langle \exp(-i\phi(t)) \rangle & 1 \end{bmatrix}$$

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 auseinander gelaufen, 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. 20.26 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 einem „ π -Puls“ (Kasten 20.1) die konstruktive Interferenz wieder herstellen. In Abschnitt 11.4 wurde gesagt, dass Dekohärenz eingetreten ist, wenn man alle Hoffnung auf Interferenz fahren lassen muss. Das ist hier nicht der Fall. Das Hahn'sche Echo (Kasten 20.1) stellt die Interferenz wieder her.

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 φ 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.¹⁹⁰ 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 abgebrochen. Dies entspräche der Spin-Gitter-Relaxation (mit der Relaxationszeit T_1). Möglicherweise haben einige Läufer unterwegs Pause gemacht, sind dann aber weitergelaufen. Diese Läufer haben ihre Phase verändert (so wie es auch in der Spin-Spin Relaxation geschieht, dort allerdings beim Übertragen einer transversalen Magnetisierung zwischen verschiedenen Spins). 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.

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

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

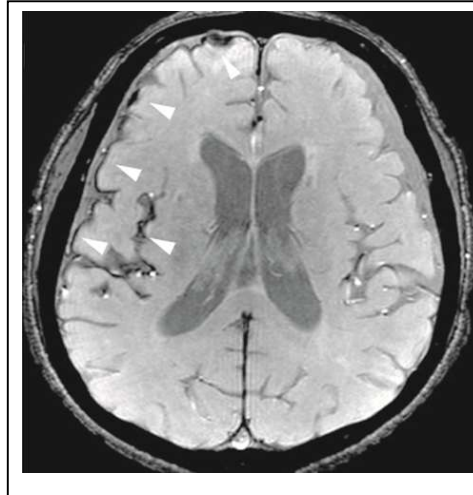


Abb. 20.9
 T_2^* -weighted imaging of the brain 26 weeks after subarachnoid hemorrhage, showing hemosiderin deposits as hypointense areas. (T_2^* ist ein „effektives T_2 “, hier nicht besprochen.)
 en.wikipedia.org/wiki/T2*-weighted_imaging

¹⁹⁰ Zu unkontrollierten Phasenverschiebungen kommt es auch bei anderen elastischen Wechselwirkungen. Man erinnere sich an die Phasenverschiebung, welche sich beim Messprozess einstellt.

umgekehrter Richtung) über die Start-Linie. Dann senden die Spins einen Radio-Puls aus, das Hahn'sche Echo.¹⁹¹

Wenn man bei der Berechnung der Dichtematrix über die verschiedenen Spin-Spezies mittelt, mittelt man über ein „Unwissen“, welches eigentlich keines ist. Die Dichtematrix gemittelt über die Spin-Spezies suggeriert einen gemischten Zustand. Wenn man aber mit Glg. 20.27 unten die Entropie aus dieser Dichtematrix errechnet und dann ein Hahn'sches Echo erzeugt, nimmt die Entropie ab.

Kasten 20.1 Das Hahn'sche Echo (Spin-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 mit einem sogenannten „ π -Puls“ diesen Pfannekuchen um eine bestimmte Achse (egal welche) um 180° dreht, werden aus den vorausschreitenden 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 .

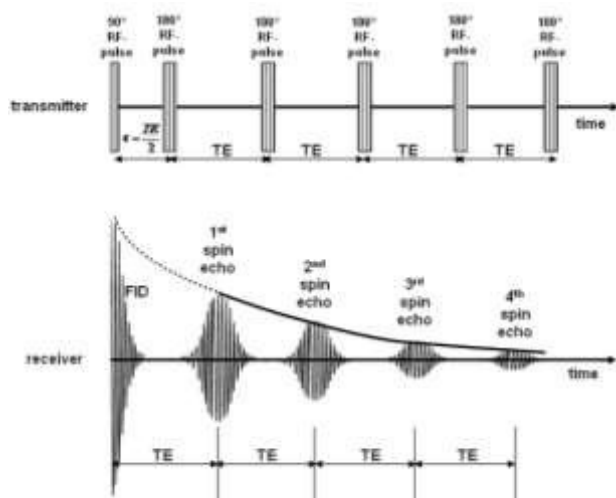


Abb. 20.10
onepetro.org/SPEMEOS/proceedings/11MEOS/All-11MEOS/SPE-141465-MS/148148

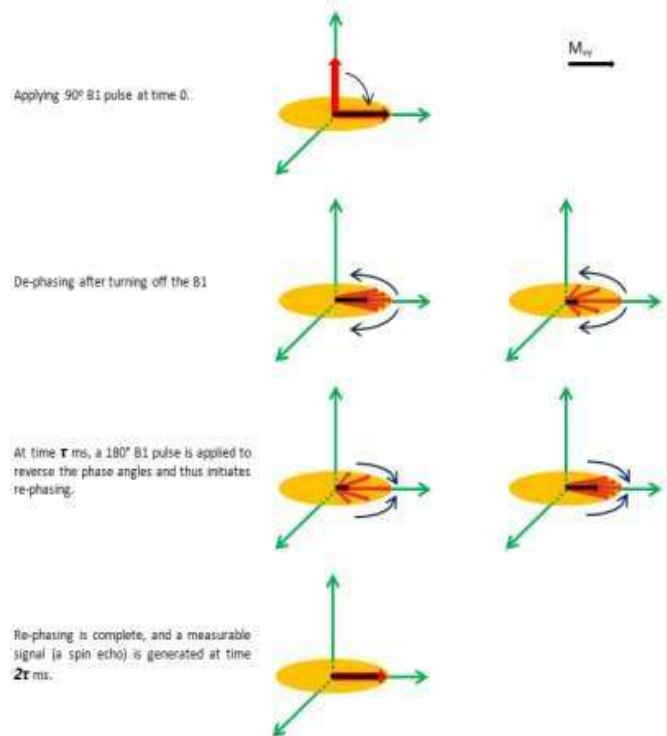


Abb. 20.11
perminc.com/resources/fundamentals-of-fluid-flow-in-porous-media/chapter-3-molecular-diffusion/diffusion-coefficient/measurementtechniques/nmr-method/principles-nmr-processing/spin-echo-cpmg-pulsesequences/

Über die Spin-Spezies zu mitteln, ist ein irreführendes 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 eine Ordnung, die in Form des Hahn'schen Echos wieder makroskopisch evident werden kann.

¹⁹¹ de.wikipedia.org/wiki/Spin-Echo

Das Hahn'sche Echo nutzt man unter anderem in 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. Es gibt zwei solcher Raten T_1 und T_2 , die beide zugänglich sind. T_1 ist die Rate, mit der die Spins in die longitudinale Orientierung zurückkehren. T_2 ist die Rate, mit der die Spins ihre Phase vergessen. Diese Raten 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. Über die Messung von T_1 gehen wir hinweg. Wie T_2 gemessen wird, ist in Kasten 17.1 skizziert. T_2 ist die Abklingzeit der Einhüllenden der vielen Spin-Echos. In der ^1H -NMR hängt T_2 von der Beweglichkeit der Protonen ab. Im magnetic resonance imaging (MRI, Abb. 20.9) werden T_1 Bilder, T_2 -Bilder und Bilder aufbauend auf weiteren, anderen Kontrast-Funktionen erzeugt.

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 technisch etwas einfacher umzusetzen als die Messung der chemischen Verschiebung. Man kann sogar mit Permanentmagneten arbeiten. Dann ist die chemische Information weitgehend verloren, nicht aber die Information über T_2 (will sagen: über die Beweglichkeit der Protonen).

20.9 Der Anstieg der Entropie bei der partiellen Spurbildung an verschränkten Systemen

Nachdem die Dichtematrix eingeführt ist, kommen wir zurück zur Entropie. Die *Von-Neumann-Entropie* ist definiert als

Glg. 20.27

$$S_{vN} = -k_B \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$$

Mit $\ln \hat{\rho}$ ist der Matrix-Logarithmus gemeint. Es gibt eine allgemeine Vorschrift zur Berechnung des Matrix-Logarithmus. Für Matrizen in Diagonalform logarithmiert man einfach die Diagonal-Elemente einzeln. $\text{tr}(\dots)$ ist die Spur der Matrix. Die Spur einer Matrix ist die Summe der Diagonal-Elemente. Weil die Spur einer Matrix invariant unter Koordinaten-Transformation ist, gilt Glg. 20.27 nicht nur für Diagonal-Matrizen. Falls die Dichtematrix Diagonalform hat, kann man Glg. 20.27 ausdrücken als

Glg. 20.28

$$S_{vN} = -k_B \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn}$$

Beachten Sie die Ähnlichkeit mit Glg. 20.2. Wenn eine Dichtematrix diagonal ist, kann man ihr einfach ansehen, ob sie einen reinen Zustand beschreibt oder nicht. Der Zustand ist rein, wenn alle Diagonal-Elemente bis auf eines null sind. Für einen reinen Zustand ist die Von-Neumann-Entropie null.

Es zeigt sich (hier nicht bewiesen), dass die von-Neumann-Entropie zeitlich konstant ist¹⁹² in derselben Weise, wie die H-Funktion aus Abschnitt 20.3 zeitlich konstant ist, solange kein coarse graining vorgenommen wird. 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

¹⁹² Ein Beweis findet sich in Schwabl: Statistical Mechanics, S. 494 (im Netz sichtbar). In den Beweis geht die von Neumann-Gleichung (Glg. 20.15) ein.

man sich 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 die Wellenfunktion zerlegt in Funktionen aus diesem Unterraum das System perfekt beschreibt, wird sich die Wellenfunktion einige Zeit später nicht mehr vollständig als Summe von Funktionen aus diesem Unterraum beschreiben lassen. Ein Teil der Wellenfunktion verschwindet in dem Teil des Hilbert-Raums, der nicht von der endlichen Basis erfasst wird. Wenn man diese Wellenfunktion 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 von Ort und Impuls zu beschränken.

Wichtiger ist ein weiterer coarse-graining Prozess, welcher in der Vernachlässigung von Verschränkungen zwischen verschiedenen Partikeln besteht. Betrachte ein Paar von Spins. Für ein solches Paar von Spins wird die Dichtematrix zu einer 4×4 -Matrix, die man sich als eine 2×2 Matrix von 2×2 Matrizen denken darf. Man spricht auch von „Produkt-Zuständen“ ($|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle$), wobei das Produkt nicht „direkt“ sein muss. Die Dichtematrix zum $|\uparrow\downarrow\rangle$ -Zustand (einem direkten Produkt) ist:

Glg. 20.29

$$\hat{\rho}(|\uparrow\downarrow\rangle) = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

Die äußere Matrix (zu Teilchen 1, \uparrow) hat nur einen Eintrag oben links (vgl. Glg. 20.22). Die innere Matrix (zu Teilchen 2, \downarrow) hat nur einen Eintrag unten rechts. Die allgemeine Formel zur Berechnung der Dichtematrix lautet:

Glg. 20.30

$$\rho_{m n m' n'} = \langle c_{m n} c_{m' n'} \rangle$$

Die äußeren Matrizen haben hier die Indizes n und m , die inneren die Indizes n' und m' . Glg. 20.30 beschreibt eine 4×4 -Matrix einer etwas eigentümlichen (aber hier günstigen) Notation. Alle Einträge berechnen sich aus den Produkten aus der einzelnen Koeffizienten. Für den $|\uparrow\downarrow\rangle$ -Zustand gilt $c_{1\uparrow} = 1$, $c_{1\downarrow} = 0$, $c_{2\uparrow} = 0$ und $c_{2\downarrow} = 1$. 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 $|\downarrow\uparrow\rangle$ -Zustand wird zu

Glg. 20.31

$$\hat{\rho}(|\downarrow\uparrow\rangle) = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

Die Zustände $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ sind sogenannte „direkte Produkte“.

Die Zustände im Produktraum müssen aber nicht direkte Produkte sein. Der Singulett-Zustand $(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/2^{1/2}$ (Abschnitt 19.1) 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. 20.32

$$\hat{\rho}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = \begin{bmatrix} c_{\uparrow\uparrow} \cdot c_{\uparrow\uparrow} & c_{\uparrow\uparrow} \cdot c_{\uparrow\downarrow} \\ c_{\uparrow\downarrow} \cdot c_{\uparrow\uparrow} & c_{\uparrow\downarrow} \cdot c_{\uparrow\downarrow} \\ c_{\downarrow\uparrow} \cdot c_{\uparrow\uparrow} & c_{\downarrow\uparrow} \cdot c_{\uparrow\downarrow} \\ c_{\downarrow\downarrow} \cdot c_{\uparrow\uparrow} & c_{\downarrow\downarrow} \cdot c_{\uparrow\downarrow} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{\uparrow\uparrow} \cdot c_{\downarrow\uparrow} & c_{\uparrow\uparrow} \cdot c_{\downarrow\downarrow} \\ c_{\uparrow\downarrow} \cdot c_{\downarrow\uparrow} & c_{\uparrow\downarrow} \cdot c_{\downarrow\downarrow} \\ c_{\downarrow\uparrow} \cdot c_{\downarrow\uparrow} & c_{\downarrow\uparrow} \cdot c_{\downarrow\downarrow} \\ c_{\downarrow\downarrow} \cdot c_{\downarrow\uparrow} & c_{\downarrow\downarrow} \cdot c_{\downarrow\downarrow} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

Wichtig ist nun, dass auch diese Matrix nur die Eigenwerte 0 oder 1 hat. Die Eigenwerte berechnet man, indem man die Determinante der Matrix $\hat{\rho} - \beta \text{Id}$ Null setzt:

Glg. 20.33

$$\begin{vmatrix} -\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 - \beta & -1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 & 1/2 - \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\beta \end{vmatrix} = (-\beta)^2 \left(\left(\frac{1}{2} - \beta \right)^2 - \frac{1}{4} \right) = 0$$

Der Term in der großen Kammer rechts wird zu null für $\beta = 0$ oder $\beta = 1$. Die Eigenwerte der Matrix sind damit 0 und 1. Auch das Ensemble von Singulett-Zuständen gemäß Glg. 20.32 ist also rein. Beachten Sie, dass man die Dichtematrizen nicht für $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ 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 einen der beiden Spins interessiert. Für diesen einen Spin ist die Dichtematrix eine 2×2 Matrix. Man spricht von einer reduzierten Dichtematrix. Zu dieser reduzierten Dichtematrix gelangt man, indem man die inneren Matrizen (dem Teilchen 2 zugeordnet) durch ihre Spuren ersetzt.¹⁹³ Diese Spurbildung lässt die Erwartungswerte gemäß 20.14 unverändert. Die Spurbildung über die inneren Matrizen verändert die Vorhersage für den Fall, dass die beiden Partikel – entgegen der Annahme – doch in irgendeiner Weise wieder zusammengeführt werden und es dann zur Interferenz kommt. Diese Interferenz würde von der reduzierten Matrix nicht mehr erfasst werden.

Die Spurbildung über die inneren Matrizen („tr₂“) führt zu:

¹⁹³ Es liegt ein Unterschied zur NMR-Relaxometrie vor. In Glg. 20.26 sind nach einer Zeit länger deutlich länger als T_2 die Nicht-Diagonal-Elemente null. Diese sind von der Form $\langle \exp(i\phi) \rangle$ und $\langle \exp(-i\phi) \rangle$. Wenn die Phase ϕ zufällig verteilt ist, wird der Mittelwert von $\langle \exp(i\phi) \rangle$ null. Die Nicht-Diagonal-Elemente rechts in Glg. 20.32 sind mitnichten null. Die Untermatrizen durch ihre Spuren zu ersetzen (diese sind null), ist eine Entscheidung des Beobachters.

$$\text{tr}_2 \left(\hat{\rho} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \right) \right) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

Wenn verschränkte Zustände zur Dichtematrix beitragen, beschreibt die reduzierte Dichtematrix einen gemischten Zustand auch dann, wenn die volle Dichtematrix aus einem reinen Zustand hervorgeht. Die partielle Spurbildung über Partikel 2 ist ein coarse-graining Prozess ähnlich der Parzellierung des Phasenraums in Abb. 20.2 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.

Einige weitere Bemerkungen:

- Mit der Dekohärenz als Konsequenz von Verschränkungen ist auch Abb. 11.7 befasst.
- Sowohl in der Quantenchemie als auch beim Messprozess liegen Mehr-Teilchen-Systeme vor. Im Unterschied zur Quantenchemie hat man es bei Messungen mit offenen Quantensystemen zu tun. „Offen“ meint hier erstens Einflüsse von außen und zweitens das Ignorieren von Teilen der Außenwelt im Sinne der partiellen Spurbildung.
- Das, was sich in Abb. 11.8 rechts in den grau gezeichneten Wolken befindet, sind in der quantenmechanischen Messung die anderen Parameter des Apparats (alle Parameter des Apparats außer dem Zeiger). Die Augen vor diesen anderen Eigenschaften des Apparats zu verschließen, meint, von der vollen Dichtematrix zu reduzierten Dichtematrix überzugehen, wobei der Index „1“ in der reduzierten Dichtematrix das System bezeichnet..
- Verschränkungen gelten bisweilen als die Besonderheit der QM. Sie definieren „quantumness“. Man kann 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 ein neues, emergentes Regelwerk, eben die klassische Mechanik (Abschnitt 11.7).

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, der von der reduzierten Dichtematrix beschrieben wird, ist gemischt. Die reduzierte Dichtematrix wird durch partielle Spurbildung erhalten.

21 Anhänge

21.1 Der Erste Hauptsatz (Energie-Erhaltung)

Die Energie ist ein neuzeitliches Konzept. Die Römer hatten ein Verständnis von Kräften, aber die Energie als die Fähigkeit, Arbeit zu leisten, kannten sie nicht. Insbesondere wussten sie nicht, dass die Energie erhalten sein kann. Wegen der Reibungsverluste ist die Fähigkeit, Arbeit zu leisten, ja in der Tat fast nie erhalten. Der erste Hauptsatz wurde formuliert, nachdem man die Rolle der Wärme verstanden hatte. Erhalten ist die Summe aus der Fähigkeit, Arbeit zu leisten, und der Wärme-Energie.

Für einzelne Moleküle gibt es keine Wärme-Energie, denn die Wärme-Energie ist enthalten in einer ungeordneten Bewegung vieler Teilchen. Die Energie wird im Folgenden aufgefasst als der Energie-Erwartungswert. Es wird ein abgeschlossenes Quantensystem ohne Relaxationen im Sinn von Glg. 20.16 betrachtet. Für den Beweis der Energie-Erhaltung wird die Orthogonalität der Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator benutzt (Fußnote 113). Eigenfunktionen zu selbstadjungierten Operatoren sind in orthonormal in dem Sinn $\langle i|j\rangle = 0$ für $i \neq j$ und $\langle i|i\rangle = 1$.¹⁹⁴

Wir wählen die Energie-Eigenzustände als Basis des Hilbert-Raums¹⁹⁵ und schreiben die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion als

Glg. 21.1

$$\psi(t) = \sum_j c_j \phi_j(t) = \sum_j c_j \exp(-i\omega_j t) \phi_j(0)$$

Die zeitliche Entwicklung ist in den Exponentialfunktionen enthalten. Die Entwicklungskoeffizienten c_j sind zeitlich konstant. Für den Energie-Erwartungswert gilt

Glg. 21.2

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \left\langle \sum_i c_i^* \phi_i^* \left| \sum_j \hbar\omega_j c_j \phi_j \right. \right\rangle = \\ &= \sum_{ij} c_i^* \hbar\omega_j c_j \langle \phi_i^* | \phi_j \rangle = \sum_{ij} c_i^* \hbar\omega_j c_j \delta_{ij} = \sum_j \hbar\omega_j |c_j|^2 \end{aligned}$$

Solange also die Frequenzen ω_j zeitlich konstant sind, ist auch der Energie-Erwartungswert konstant. Dies gilt nur, solange das externe Potential zeitlich konstant ist. Das ist z.B. dann nicht der Fall, wenn das Molekül elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt ist oder wenn es einen Stoß erfährt.

Merke

- Solange der Hamilton-Operator nicht explizit zeitabhängig ist, ist die Energie von abgeschlossenen Quantensystemen ohne Relaxationen zeitlich konstant.

21.2 Term-Schemata und Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie

Ergänzend zu Abschnitt 12 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.

¹⁹⁴ Man schreibt auch $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ mit δ_{ij} dem Kronecker- δ .

¹⁹⁵ So geschieht es in der Computerchemie *nicht*, siehe das Ende von Abschnitt 12.1.

Wir besprechen zunächst (ohne die volle Rechnung) die Wärmekapazität von gasförmigem CO₂. Die experimentellen Werte sind in Abb. 21.1 eingetragen. Achtung: Es gibt hier keine einfachen Regeln. Der Gleichverteilungssatz greift nicht, weil die Schwingungen partiell eingefroren sind (Abschnitt 21.2). Deshalb hängt die Wärmekapazität von der Temperatur ab.

Die spezifische Wärmekapazität ist die Ableitung der molaren Inneren Energie nach der Temperatur:

Glg. 21.3

$$c_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

Die Innere Energie U und die Freie Energie A sind verknüpft durch die Relation

Glg. 21.4

$$U = A + TS$$

(Oft merkt man sich die inverse Relation $A = U - TS$.) Die Entropie S ist gegeben

Glg. 21.5

$$S = - \left(\frac{dA}{dT} \right)_V$$

Wenn man also die Freie Energie A als Funktion der Temperatur kennt, kann man sich – relativ einfach – die Wärmekapazität errechnen. Alle Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie¹⁹⁶ 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, wenn diese als Funktion von der Temperatur, dem Druck und den anderen vorgegebenen Systemparametern bekannt ist.

Ein zentrales Ergebnis der statistischen Mechanik ist eine Formel, die A mit den Termschemata verbindet. Die Freie Energie ist gegeben als

Glg. 21.6

$$A = -k_B T \ln Q$$

Q ist die *Zustandssumme*. Die Zustandssumme errechnet man aus den Termschemata gemäß

Glg. 21.7

$$Q = \sum_{\text{Zustände } i} \exp \left(- \frac{E_i - E_0}{k_B T} \right)$$

E_0 ist die Energie des Grundzustands.

Glg. 21.6 ist so fundamental, dass wir sie kurz beweisen. Wir benutzen die Definition der Entropie aus Abschnitt 20.2. Es gilt

¹⁹⁶ Nur die *Gleichgewichts*-Eigenschaften werden von diesem Formalismus erfasst. Bei Stahl mit seinem Gedächtnis kann die Zustandssumme ihre Wirkung nicht entfalten. Auch in Flüssigkeiten macht die Zustandssumme keine Aussagen über dynamische Eigenschaften wie die Viskosität oder die elektrische Leitfähigkeit.

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \sum p_i \ln p_i = -k_B \sum p_i \ln \frac{\exp(-(E_i - E_0) / k_B T)}{Q} \\
 &= -k_B \sum p_i \left(-(E_i - E_0) / k_B T - \ln Q \right) = \frac{1}{k_B T} k_B \sum p_i (E_i - E_0) + k_B \sum p_i \ln Q \\
 &= \frac{U - U_0}{T} + k_B \ln Q
 \end{aligned}$$

Glg. 21.6 folgt mit $A = U - TS$, wobei der Energie-Nullpunkt als U_0 gewählt wurde.

Dieser Formalismus bleibt auch dann intakt, wenn die Moleküle nicht in den Energie-Eigenzuständen vorliegen, sondern in Überlagerungen derselben. 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 Zentimeter. Die Moleküle bilden in diesem Gefäß keine stehenden Wellen aus. Sie bilden stattdessen Wellenpakete, welche sich aus einer Überlagerung von stehenden Wellen ergeben (Abb. 4.18). Die Translations-Zustandssumme wird gleichwohl aus den Energie-Eigenzuständen errechnet.¹⁹⁷

Die volle Rechnung führen wir für den Druck eines einatomigen idealen Gases vor. Es gilt

$$p = -\frac{\partial A}{\partial V} = -N_{\text{Partikel}} \frac{\partial A_{\text{Partikel}}}{\partial V}$$

Wir nutzen aus, dass $A = -k_B T \ln Q$:

$$p = -N_{\text{Partikel}} \frac{\partial}{\partial V} \left[(-k_B T) \ln Q_{\text{Partikel}} \right] = nRT \frac{1}{Q_{\text{Partikel}}} \frac{\partial}{\partial V} Q_{\text{Partikel}}$$

Die Partikel-Zustandssumme Q_{Partikel} (auch: „Molekül-Zustandssumme“, obwohl es sich hier um ein Atom handelt) ist

¹⁹⁷ Für mathematisch Unerschrockene: Man kann Glg. 21.7 auch schreiben als

$$Q = \text{tr}[\exp(-\hat{H}/(k_B T))].$$

Dazu fasst man den Hamilton-Operator als eine Matrix auf. Wenn man als Basis des Hilbert-Raums die Energie-Eigenfunktionen wählt, dann ist diese Matrix eine Diagonalmatrix mit den Energie-Eigenwerten auf der Diagonalen. Dann ist auch eine Matrix der Form $\exp(-\hat{H}/(k_B T))$ schnell definiert. Es ist ebenfalls eine Diagonalmatrix mit den Werten $\exp(-E_i/(k_B T))$ auf der Diagonalen. (Wir wählen für dieses Argument $E_0 = 0$.)

„tr“ in der Gleichung oben steht für „trace“, zu Deutsch „Spur“. Die Spur einer Matrix ist die Summe der Diagonal-Elemente. Die Gleichung oben ist dann äquivalent zu Glg. 21.7.

Man kann aber eine Matrix $\exp(-\hat{H}/(k_B T))$ auch für eine andere Basis des Hilbert-Raums definieren. Die Definition des Matrix-Exponentials ist beschrieben in https://en.wikipedia.org/wiki/Matrix_exponential. Wenn \hat{H} keine Diagonalmatrix ist, ist es auch $\exp(-\hat{H}/(k_B T))$ nicht. Das ändert an der Zustandssumme nichts, denn die Spur einer Matrix ist Koordinaten-invariant. Wenn man als Basis des Hilbert-Raum bestimmte Wellenpakete wählt (die Basis also an die physikalische Situation anpasst), ändert sich der Wert der Zustandssumme nicht.

Glg. 21.11

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{Partikel}} &= \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{8mL^2 k_B T}\right) \\
 &= \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2 n_x^2}{8mL^2 k_B T}\right) \exp\left(\frac{-h^2 n_y^2}{8mL^2 k_B T}\right) \exp\left(\frac{-h^2 n_z^2}{8mL^2 k_B T}\right) \\
 &= \left(\sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2 n_x^2}{8mL^2 k_B T}\right)\right)^3
 \end{aligned}$$

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. 21.12

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{Partikel,1D}} &= \left(\sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2 n_x^2}{8mL^2 k_B T}\right)\right)^3 \approx \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{n_x^2}{2\sigma^2}\right) dn_x \\
 \text{mit } \sigma^2 &= \frac{1}{2} \frac{8mL^2 k_B T}{h^2}
 \end{aligned}$$

Weil die Niveaus dicht liegen, kann man von der Summe zum Integral übergehen. Man findet eine Gauß-Funktion und nennt deren Standardabweichung σ . Das Integral der Gauß-Funktion darf man sich merken als

Glg. 21.13

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx = \sqrt{2\pi}\sigma$$

Damit folgt (beachten Sie die Integrationsgrenzen von 0 und $+\infty$ statt $-\infty$ und $+\infty$)

Glg. 21.14

$$Q_{\text{Partikel,1D}} = \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{1}{2} \frac{8mL^2 k_B T}{h^2}} = \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{h^2}} L = \frac{L}{\Lambda}$$

Im letzten Schritt wurde die thermische Wellenlänge $\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$ eingeführt. Λ ist in etwa der Durchmesser der Wellenpakete (nicht trivial und nicht immer korrekt, aber unwesentlich für das hier vorgeführte Argument). („Wellenlänge“ ist ein etwas unglücklicher Terminus.) Mit $V = L^3$ ergibt sich

Glg. 21.15

$$Q_{\text{Partikel}} = \left(\frac{L}{\Lambda}\right)^3 = \frac{V}{\Lambda^3}$$

Einsetzen in Glg. 21.10 ergibt das ideale Gasgesetz:

Glg. 21.16

$$p = nRT \frac{\Lambda^3}{V} \frac{\partial}{\partial V} \frac{V}{\Lambda^3} = \frac{nRT}{V}$$

Als ein weiteres Beispiel errechnen wir die spezifische Wärmekapazität von gasförmigem CO₂ (Abb. 21.1). Aus klassischer Sicht gibt es vier Beiträge zur Energie der Moleküle, nämlich die Translation, die Rotation, die in den Schwingungen enthaltene potentielle Energie und die in den Schwingungen enthaltene kinetische Energie. Die Anzahl der translatorischen Freiheitsgrade ist drei ($E_{kin} = 1/2 m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$). Die Anzahl der rotatorischen Freiheitsgrade für ein lineares Molekül (wie CO₂) ist zwei, weil die Drehung um die Symmetrie-Achse eine (eingefrorene) elektronische Anregung ist. Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade von CO₂ ist 8, denn es gibt für jede der vier Schwingungsmoden (symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung sowie zwei energetisch entartete Biegeschwingungen) eine zugeordnete potentielle und eine kinetische Energie. Damit ist Anzahl der Freiheitsgrade insgesamt 13. Die klassisch gemäß Gleichverteilungssatz errechnete spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen wäre gegeben als

$$c_v = \frac{R}{2} f \quad \text{mit } f = 13$$

Glg. 21.17

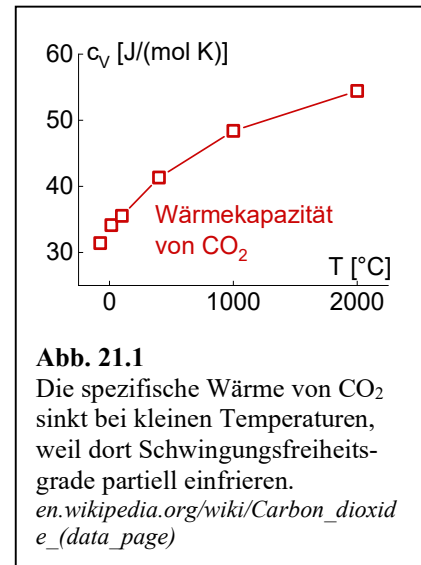


Abb. 21.1

Die spezifische Wärme von CO₂ sinkt bei kleinen Temperaturen, weil dort Schwingungsfreiheitsgrade partiell einfrieren.
[en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide_\(data_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide_(data_page))

Mit $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$ ergibt sich der Zahlenwert von $c_v = 54.041 \text{ J}/(\text{mol K})$. Der experimentelle Wert bei $T = 15^\circ\text{C}$ ist aber nur $28.296 \text{ J}/(\text{mol K})$. Abb. 21.1 zeigt c_v als Funktion der Temperatur. c_v steigt mit der Temperatur an. Wie Abb. 21.1 zeigt, sind einige Freiheitsgrade bei Raumtemperatur partiell eingefroren. Dieser Sachverhalt als solcher wird häufig berichtet. Unter Zuhilfenahme der Zustandssumme kann man dieses Einfrieren der Schwingungen quantitativ erfassen und eine verbesserte Vorhersage von c_v erzielen. Diesen Weg zeichnen wir im Folgenden nach.

Es müssen zunächst einige Sachverhalte berichtet werden:

- Für die Innere Energie U gilt

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}$$

Glg. 21.18

mit $\beta = 1/(k_B T)$. Das sieht man so ein:

$$\begin{aligned} U = \langle E \rangle_{th} &= \frac{\sum E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum \exp(-\beta E_i)} = \frac{1}{Q} \left(\sum -\frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_i) \right) \\ &= \frac{1}{Q} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum \exp(-\beta E_i) \right) = \frac{1}{Q} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} Q \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q \end{aligned}$$

Glg. 21.19

- Für nicht wechselwirkende, ununterscheidbare Teilchen ist die System-Zustandssumme Q mit der Molekül-Zustandssumme q verknüpft über die Relation.

Glg. 21.20

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

N ist die Anzahl der Partikel. Der Faktor $N!$ im Nenner zählt die Anzahl der möglichen Permutationen an. Es wird damit $\ln Q = N \ln q - \ln(N!)$. Der Term $\ln(N!)$ wird später bei der Ableitung von U nach T verschwinden.

- Für unabhängige Anregungen ($\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_{\text{trans}} + \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}}$) faktorisiert die Molekül-Zustandssumme:

Glg. 21.21

$$q = q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}}$$

Das sieht man so ein

Glg. 21.22

$$\begin{aligned} q &= \sum_{i,j,k} \exp\left(-\beta(\epsilon_{i,\text{trans}} + \epsilon_{j,\text{rot}} + \epsilon_{k,\text{vib}})\right) \\ &= \sum_{i,j,k} \exp(-\beta\epsilon_{i,\text{trans}}) \exp(-\beta\epsilon_{j,\text{rot}}) \exp(-\beta\epsilon_{k,\text{vib}}) \\ &= \sum_i \exp(-\beta\epsilon_{i,\text{trans}}) \sum_j \exp(-\beta\epsilon_{j,\text{rot}}) \sum_k \exp(-\beta\epsilon_{k,\text{vib}}) \\ &= q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}} \end{aligned}$$

Die Faktorisierung ist streng korrekt, wenn die Anregungen in der Tat unabhängig sind. Es wird dabei vernachlässigt, dass die Rotations-Energieeigenwerte schwach von Schwingungs-Quantenzahl abhängen (siehe den Term zu α_e in Glg. 8.2).

- Für die vibratorische Zustandssumme zur Schwingung i mit der Frequenz ν_i folgt aus der geometrischen Reihe¹⁹⁸:

Glg. 21.23

$$q_{\text{vib},i} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-v\beta h\nu_i) = \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-\beta h\nu_i)^v = \frac{1}{1 - \exp(-\beta h\nu_i)}$$

Für Rotation und Translation sind die Quanten so klein sind, dass der Gleichverteilungssatz gilt. Die Besonderheiten treten beim vibratorischen Anteil auf. Wir nehmen an, dass die verschiedenen Vibrationsmoden unabhängig voneinander seien. Dann errechnet sich die in den Schwingungen enthaltene Innere Energie als

Glg. 21.24

$$\bar{U}_{\text{vib}} = -N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln q_{\text{vib}} = -N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln (q_{\text{vib},ss} \cdot q_{\text{vib},as} \cdot q_{\text{vib},b} \cdot q_{\text{vib},b}) = -N_A \sum_{\text{Moden}} \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln q_{\text{vib},i})$$

¹⁹⁸ $\sum_{n=0}^{\infty} a^n = \frac{1}{1-a}$ für $|a| < 1$, https://de.wikipedia.org/wiki/Geometrische_Reihe

Die Indizes *ss*, *as* und *b* benennen die verschiedenen Moden.¹⁹⁹ Wir setzen die Zustandssummen ein und berechnen $c_{V,vib}$:

$$\begin{aligned} c_{V,vib} &= \sum_{\text{Moden}} \frac{\partial \bar{U}_{vib,i}}{\partial T} = -N_A \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\text{Moden}} \ln q_{vib} \\ &= \frac{R}{(k_B T)^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_{\text{Moden}} \ln \frac{1}{1 - \exp(-\beta h c \tilde{\nu}_i)} \end{aligned}$$

Glg. 21.25

Ausführen der Differentiation führt zu

$$c_{V,vib} = \frac{R}{(k_B T)^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_{\text{Moden}} \ln \frac{1}{1 - \exp(-\beta h c \tilde{\nu}_i)} = R \sum_{\text{Moden}} \left(\frac{h c \tilde{\nu}_i}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\beta h c \tilde{\nu}_i)}{(\exp(\beta h c \tilde{\nu}_i) - 1)^2}$$

Glg. 21.26

An dieser Stelle setzen wir die Wellenzahlen der betreffenden Schwingungen und eine Temperatur von 15°C ein:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\text{symm-strech}} &= 1388 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow c_{V,vib,ss} = 0.046 R \\ \tilde{\nu}_{\text{asymm-strech}} &= 2350 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow c_{V,vib,as} = 0.00108 R \\ \tilde{\nu}_{\text{bend}} &= 667 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow c_{V,vib,b} = 2 \times 0.426 R = 0.852 R \end{aligned}$$

Glg. 21.27

Für die gesamte spezifische Wärmekapazität findet man

$$\begin{aligned} c_{V,tot} &= (c_{V,trans} + c_{V,rot} + c_{V,vib,ss} + c_{V,vib,as} + c_{V,vib,b}) \\ &= \left(\frac{3}{2} + \frac{2}{2} + 0.046 + 0.00108 + 0.852 \right) R = 3.4 R = 28.262 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \end{aligned}$$

Glg. 21.28

Dieser Wert ist zu vergleichen mit dem experimentellen Wert von 28.296 J/(mol K). Die Abweichung hat vor allem zwei Ursachen:

- Bei der Berechnung der Vibrations-Zustandssumme wurde vom harmonischen Oszillator ausgegangen. Die Energieniveaus des anharmonischen Oszillators liegen etwas tiefer. Das lässt die Zustandssumme ein wenig ansteigen. Es steigt dann auch die spezifische Wärme.
- Auch intermolekulare Wechselwirkungen tragen zur Wärmekapazität bei. Das erkennt man z.B. auch bei einer genaueren Betrachtung der Wärmekapazität der Edelgase. Diese liegt sehr nah bei 5R, aber in der zweiten Nachkommastelle gibt es Abweichungen, die für die schwereren Edelgase (mit der größeren Polarisierbarkeit und in der Folge der stärkeren van-der-Waals-Wechselwirkung) am größten sind.

¹⁹⁹ symmetrische und antisymmetrische Strettschwingung sowie 2 Biegeschwingungen

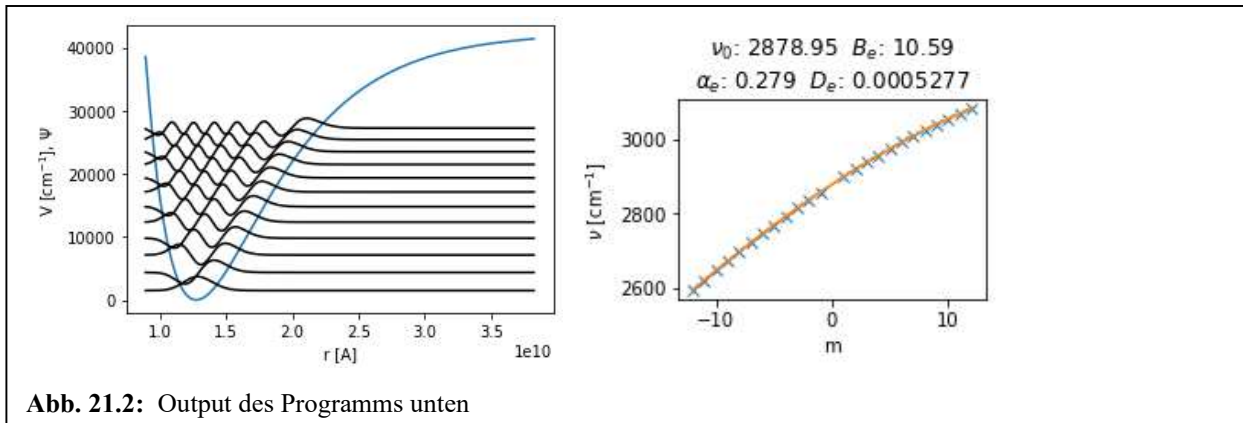


Abb. 21.2: Output des Programms unten

21.3 Eine Lösung der 1D-Schrödinger-Gleichung für das Morse-Potential mit Python

Wer will, kann den Anharmonizitätsparameter x_e des HCl-Moleküls mit einem übersichtlichen Python Programm errechnen.²⁰⁰ Wir gehen der Einfachheit halber vom Morse-Potential aus (Glg. 6.1).²⁰¹ Zunächst muss man die Parameter des Morse-Potentials ermitteln. Dazu nutzt man die spektroskopischen Parameter, wie sie im NIST Webbook hinterlegt sind ($r_e = 1.27455 \text{ \AA}$, $\tilde{\nu}_e = 2990.946 \text{ cm}^{-1}$ und $x_e\tilde{\nu}_e = 52.8286 \text{ cm}^{-1}$). Wir verwenden (ohne Beweis) die Relationen $x_e = \tilde{\nu}_e/(4D_e)$ und $a = \omega_0(2D_{e,\text{SI}}/\mu)^{-1/2}$. D_e hat die Einheit cm^{-1} . $D_{e,\text{SI}}$ hat die Einheit Joule. μ ist reduzierte Masse in Einheiten von kg. $\omega_0 = 2\pi c\tilde{\nu}_e$ ist die Frequenz des Oszillators. Es ergeben sich die Werte $D_e = 42341.9 \text{ cm}^{-1}$ und $a = 1/(0.570804 \text{ \AA})$.

Wir bringen den Hilbert-Raum-Formalismus zur Anwendung. Dazu fassen wir ψ als eine gewichtete Summe von Basis-Funktionen auf. Mit N Stützstellen sind können diese j Funktionen gegeben sein als $\delta_{ij}(i)$ mit δ_{ij} dem Kronecker-Delta ($\delta_{ij} = 1$ für $i = j$ und 0 sonst). (Hier werden also nicht Abwandlungen von Gauß-Funktionen verwendet, wie in Abschnitt 12 besprochen.) Wenn man eine beliebige Funktion als gewichtete Summe dieser Basis-Funktionen darstellen will, sind die Gewichte gerade die Werte der Funktion an der Stützstelle j .

Im Hilbert-Raum-Formalismus wird aus dem Hamilton-Operator eine Hamilton-Matrix. Nach der Diskretisierung wird aus dem ∇^2 -Operator (dem „Laplace-Operator“) der Term $\psi_{i-1} - 2\psi_i + \psi_{i+1}$. Aus dem Potential-Operator werden Terme auf der Diagonalen der Hamilton-Matrix von der Form $\text{MorsePot}(x_i)$. Für fünf Stützstellen sieht die Laplace-Matrix so aus:

²⁰⁰ Der Code aus den Abschnitten 21.3 und 21.4 ist adaptiert von Srncic, Matthew N., et al.: „A Python Program for Solving Schrödinger’s Equation in Undergraduate Physical Chemistry“. *Journal of Chemical Education* 94, Nr. 6 (2017): 813–15.

²⁰¹ In der Referenz unten wird von einer quantenchemischen Rechnung zum HCl-Molekül berichtet. Unter den Methoden ist der „Gold-Standard“, CCSD(T). Es geht vor allem um einen Vergleich zwischen verschiedenen Methoden. Der Bindungsbruch (die Dissoziation) ist für die Quantenchemie eine gewisse Herausforderung. Auch das mit CCSD(T) errechnete Potential zeigt bei hohen Kernabständen eine negative Steigung, obwohl es flach auslaufen sollte. Andere Verfahren zeigen das nicht.

In der Quantenchemie beinhaltet Methoden-Validierung meist (so auch hier) einen Modell/Experiment-Vergleich der Bindungslängen (hier: r_e), der Schwingungsfrequenzen (hier $\tilde{\nu}_e$) und der Anharmonizität (hier $x_e\tilde{\nu}_e$). Die Autoren berichten für CCSD(T) die Werte $r_e = 1.2761 \text{ \AA}$, $\tilde{\nu}_e = 2996.12 \text{ cm}^{-1}$ und $x_e\tilde{\nu}_e = 52.78 \text{ cm}^{-1}$. Die Literaturwerte sind $r_e = 1.27455 \text{ \AA}$, $\tilde{\nu}_e = 2990.946 \text{ cm}^{-1}$ und $x_e\tilde{\nu}_e = 52.8286 \text{ cm}^{-1}$. Die relativen Fehler liegen unter 1%, was als Erfolg gilt.

Beachten Sie: Das Potential zu Abb. 21.2 wurde an den experimentell erhaltenen Literaturwerten von r_e , $\tilde{\nu}_e$ und $x_e\tilde{\nu}_e$ verankert. Es entstammt nicht einer ab-initio-Rechnung, so wie das mit CCSD(T) errechnete Potential aus der Quelle. Dass mit einem solchen Potential die Parameter r_e , $\tilde{\nu}_e$ und $x_e\tilde{\nu}_e$ gut reproduziert werden, ist nicht erstaunlich. Diese Parameter waren ja input zu dem Modell. α_e wird übrigens deutlich schlechter reproduziert als r_e , $\tilde{\nu}_e$ und $x_e\tilde{\nu}_e$.

Quelle: Black, Joshua A., Peter J. Knowles. *The Journal of Chemical Physics* 148, (2018): 194102.

```

[[-3.5  1.75  0.    0.    0.   ]
 [ 1.75 -3.5  1.75  0.    0.   ]
 [ 0.    1.75 -3.5  1.75  0.   ]
 [ 0.    0.    1.75 -3.5  1.75 ]
 [ 0.    0.    0.    1.75 -3.5 ]]

```

Die Werte von 1.75 auf der Nebendiagonalen ergeben sich aus dem D_r^{**2} im Nenner der Definition des Laplacian (siehe den Code unten). Ansonsten wären die Werte 1 (folgend der Formel $\psi_{i-1} - 2\psi_i + \psi_{i+1}$). D_r ist der Abstand zwischen zwei Stützstellen. Die Laplace-Matrix wird mit $-1/(2\mu)$ multipliziert, um die Matrix für die kinetischen Energie zu erhalten. Die Summe der E_{kin} -Matrix und der E_{pot} -Matrix ergibt die Hamilton-Matrix. Beachten Sie: Die allermeisten Einträge der Hamilton-Matrix sind Null. Es handelt sich um eine „dünnbesetzte Matrix“ (englisch: sparse matrix).

`_wn` im Code zeigt eine Energie in Einheiten von Wellenzahlen an. `_au` zeigt eine Größe in atomaren Einheiten an. In atomaren Einheiten gilt $\hbar = e = 4\pi\epsilon_0 = m_e = 1$. Achtung: Es ist die Elektronenmasse m_e gleich eins, nicht die Protonenmasse. Das letztere wäre die Konvention für die „atomic mass units“ (amu, nicht au).²⁰² Die Einheitsenergie in den atomaren Einheiten (das „Hartree“) ist die doppelte Bindungsenergie des H1s-Elektrons (1 Hartree = 27.21 eV). Die Einheitslänge ist der Bohr-Radius ($a_0 = 0.52 \text{ \AA}$).

Die Aufgabe ist nun, die Eigenwerte (die Energien) und die Eigenvektoren (die Orbitale) zur Hamilton-Matrix zu finden. Dass es diese gibt, ist gesichert, denn die Hamilton-Matrix ist reell und symmetrisch. Für dieses Problem existiert in der Bibliothek `scipy` eine Routine mit dem Namen `eigh`. "eig" steht für "eigen problem". "h" steht für "hermitisch". Hermitische Matrizen sind die komplexe Verallgemeinerung von reell-symmetrischen Matrizen.²⁰³ Für eine hermitische Matrix gilt $a_{ij} = a_{ji}^*$ mit * für die komplexe Konjugation. Hinter der einzelnen Zeile `E, Psi = scipy.linalg.eigh(Hamiltonian)` steht natürlich ausgereifte Numerik. Insbesondere erkennt der Algorithmus, dass die Matrix dünnbesetzt ist und nutzt dies aus. (Dünnbesetzte Matrizen kommen oft vor.) Die Routine `eigh` steckt 1000 Stützstellen (will sagen: eine 1000×1000 Matrix) locker weg.

Es erfolgt ein Fit der Funktion $\tilde{v}_e(v+1/2) - x_e\tilde{v}_e(v+1/2)^2$ an die Energie-Eigenwerte, um die Parameter \tilde{v}_e und $x_e\tilde{v}_e$ zu erhalten. Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten ($\tilde{v}_e = 2990.946 \text{ cm}^{-1}$ und $x_e\tilde{v}_e = 52.8286 \text{ cm}^{-1}$) ist nicht perfekt. Das liegt vor allem daran, dass das Morse-Potential nicht genau das Potential der HCl-Bindung ist. Am Ende werden die Ergebnisse graphisch dargestellt.

In Python liest sich das so:

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import curve_fit
import scipy

def Calc_mu_au():
    amu_to_au = 18228.89; massH_amu = 1.0078; mass35Cl_amu = 34.9688;
    mu_amu = 1/(1/massH_amu + 1/mass35Cl_amu)
    amu_to_au = 1822.889; mu_au = mu_amu * amu_to_au
    return mu_au

def Calc_Morse_Pars():
    De_wn = 42341.9; re_au=1.27455 * Angstrom_au; a_au=1/(5.70804e-1*Angstrom_au)
    return De_wn, re_au, a_au

```

²⁰² Verwechseln Sie nicht die atomaren Einheiten mit den natürlichen Einheiten. In natürlichen Einheiten ist die Lichtgeschwindigkeit gleich 1 und die Elementarladung ist gleich der Wurzel der Feinstrukturkonstanten α (Glg. 3.9). In atomaren Einheiten ist die Elementarladung 1 und die Lichtgeschwindigkeit hat den Wert $\alpha^{-1} \approx 137$.

²⁰³ Die Matrizen, die den selbstadjungierten Operatoren zugeordnet sind, sind hermitisch.

```

def Calc_xe():
    vmax = 12; VibTerms = np.ones((vmax))*np.nan
    Hamiltonian=np.zeros((steps,steps))
    for i in range(steps): Hamiltonian[i,i] = Morse_au[i]
    Hamiltonian += -0.5/mu_au*Laplacian
    E,Psi = scipy.linalg.eigh(Hamiltonian)
    VibTerms = (E[:vmax]-E[0]) * Hartree_to_wns
    vs = np.linspace(0,vmax-1,vmax).astype(int)
    def funcvib(v,nue,xe): return nue*(v+1/2) - xe*nue*(v+1/2)**2 - nue/2
    popt,pcov = scipy.optimize.curve_fit(funcvib,vs,VibTerms,nan_policy = 'omit')

    plt.rcParams['figure.figsize'] = 5,7
    plt.subplot(211)
    plt.plot(rvec_au/Angstrom_au/1e-10,Morse_au*Hartree_to_wns);
    plt.ylabel('Energy \n [cm$^{-1}$]')
    for v in range(vmax): plt.plot(rvec_au/Angstrom_au/1e-10,\
        Psi[:,v]*0.8e4 + E[v] * Hartree_to_wns + 0.5*(E[1]-E[0]),c='k')
    plt.xlabel('r [A]'); plt.ylabel('V [cm$^{-1}$], $\Psi$')
    plt.subplot(212)
    plt.plot(vs,VibTerms,'x'); plt.plot(vs,funcvib(vs,*popt));
    plt.title('$\nu_e$: ' +str(round(popt[0],2)) + '\n' +\
        '$x_e$: ' +str(round(popt[1],4)))
    plt.xlabel('v'); plt.ylabel('E($\nu$) [cm$^{-1}$]')
    plt.tight_layout(); plt.show()

Hartree_to_wns = 219476.6; a0=5.291772e-11; Angstrom_au=1e-10/a0; steps=200;
mu_au = Calc_mu_au()
De_wn,re_au,a_au = Calc_Morse_Pars()
rvec_au = np.linspace(0.7*re_au,3*re_au,steps); Dr = rvec_au[1]-rvec_au[0]
Morse_au = De_wn * ((1-np.exp(-a_au*(rvec_au-re_au)))**2) / Hartree_to_wns
Laplacian = np.zeros((steps,steps))
for ir in range(steps):
    for jr in range(steps):
        if ir == jr: Laplacian[ir,jr] -= 2
        if ir == jr + 1 or ir == jr - 1: Laplacian[ir,jr] += 1
Laplacian /= Dx**2
Calc_xe()

```

Wer will, kann mit dem Code unten auch noch die Wellenzahlen des Rotations-Schwingungs-Spektrums errechnen. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist recht gut. Insbesondere ist sie besser, als die Vorhersagen aus Potentialen, die CCSD(T) errechnet wurden.²⁰⁴ Das ist so erstaunlich nun auch wieder nicht, weil das Morse Potential an den experimentell ermittelten spektroskopischen Parametern aufgehängt wurde. Diese selben Parameter werden dann in der Rechnung zurückgewonnen. Man mag dieses Vorgehen – etwas geschwollen – als „semiempirisch“ bezeichnen. Semiempirische Verfahren sind in der Quantenchemie verbreitet, werden aber hier nicht besprochen.

Hier der Code:

```

def Calc_B_e_al_e_D_E():
    def Solve_Schroedinger_Vib_Rot(steps,Morse_au,mu_au,rvec_au,J):
        Hamiltonian=np.zeros((steps,steps))
        Laplacian = np.zeros((steps,steps))
        for ix in range(steps):
            for jx in range(steps):
                if ix == jx: Laplacian[ix,jx] -= 2
                if ix == jx + 1 or ix == jx - 1: Laplacian[ix,jx] += 1
        Laplacian /= Dr**2
        for i in range(steps):
            Hamiltonian[i,i] = Morse_au[i]+1/(2*mu_au*rvec_au[i]**2)*J*(J+1)
            # Hier wird das Zentrifugal-Potential einbezogen (Glg. 9.2)

```

²⁰⁴ <https://franklycaroline.com/writing/infrared-spectrometric-rotational-and-vibrational-analysis-of-hcl-and-dcl/>

```

Hamiltonian += -0.5/mu_au*Laplacian
Eigenvals, Psi = scipy.linalg.eigh(Hamiltonian)
return Eigenvals, Psi
Jmax = 12;
RotTerms = np.ones((2, Jmax+1))*np.nan
wns_P_branch = np.ones((Jmax))*np.nan
wns_R_branch = np.ones((Jmax))*np.nan
ms = np.ones(2*Jmax, dtype = int)*np.nan
wns_ms = np.ones(len(ms))*np.nan
for J in range(Jmax+1):
    Eigenvals, Psi = Solve_Schroedinger_Vib_Rot(steps, Morse_au, mu_au, rvec_au, J)
    RotTerms[0, J] = Eigenvals[0]*Hartree_to_wns
    RotTerms[1, J] = Eigenvals[1]*Hartree_to_wns
    for J in range(Jmax):
        wns_R_branch[J] = RotTerms[1, J+1] - RotTerms[0, J ]
        wns_P_branch[J] = RotTerms[1, J ] - RotTerms[0, J+1]

        ms[    Jmax+J ] =    J+1
        ms[    Jmax-J-1] = -(J+1)
        wns_ms[Jmax+J ] = wns_R_branch[J]
        wns_ms[Jmax-J-1] = wns_P_branch[J]
plt.rcParams['figure.figsize'] = 3,2
plt.plot(wns_P_branch, 'x');
plt.plot(wns_R_branch, 'x');
plt.xticks([0, 3, 6, 9, 12])
plt.xlabel('$J^{\prime}$')
plt.ylabel('$\nu$ [cm$^{-1}$]')
plt.show()
# Hier werden die Parameter von Glg. 8.3 durch Anfitten der Gleichung ermittelt.
def func_wns(m, nu_0, B_e, al_e, D_e):
    return nu_0 + 2*(B_e-al_e)*m - al_e*m**2 - 4*D_e*m**3
popt, pcov = curve_fit(func_wns, ms, wns_ms, nan_policy = 'omit')
plt.plot(ms, wns_ms, 'x');
plt.plot(ms, func_wns(ms, *popt));
plt.xlabel('m')
plt.ylabel('$\nu$ [cm$^{-1}$]')
plt.title('$\nu_0$: ' +str(round(popt[0],2)) + ' ' +\
'$B_e$: ' +str(round(popt[1],2)) + '\n' +\
'$\alpha_e$: ' +str(round(popt[2],3)) + ' ' +\
'$D_e$: ' +str(round(popt[3],7))
plt.show()
# Im Hauptprogramm aufzurufen
Calc_B_e_al_e_D_E()

```

21.4 Behandlung des Teilchens im Doppelmulden-Potential mit Python

Das Programm unten macht eine einfache Annahme für ein Doppelmulden-Potential, wie es für das Ammoniak Molekül zur Anwendung kommen könnte. Die Höhe der Barriere in der Mitte (2020 cm^{-1}) und der Abstand der beiden Minima (0.76 \AA) sind der Literatur entnommen. Für die Berechnung der reduzierten Masse wurde angenommen, dass die H-Atome starr miteinander verbunden sind.

Dann wird die Schrödinger-Gleichung gelöst so wie in Abschnitt 21.3. Sowohl die symmetrische als auch die antisymmetrische Lösung werden gefunden. Achtung: Diesem Algorithmus wird die Symmetrie nicht explizit mitgegeben. Er findet trotzdem die Symmetrie-verträglichen Lösungen (Abb. 21.3).

Am Ende des Programms werden die Erwartungswerte für die potentielle und die kinetische Energie errechnet. Im Unterschied zum H_2^+ -Ion ist in diesem Fall die kinetische Energie der treibende Faktor für die Absenkung der Energie der geraden Superposition relativ zum Lösung zur Einzelmulde.

In einem zweiten Programm kommt das Ritz-Verfahren zur Anwendung, um ohne eine brute force Lösung der Schrödinger-Gleichung approximative Wellenfunktionen zu erhalten. Auch dieser Code weiß nichts von der Symmetrie und findet trotzdem symmetrische Wellenfunktionen. Man hätte dem Code auch die Symmetrie vorgeben können und den Rechenaufwand so senken können. Dazu hätte man immer die Koeffizienten zu ϕ_L und ϕ_R sowie weiterhin zu ϕ_{L1} und ϕ_{R1} gleich (oder gleich mit entgegengesetztem Vorzeichen) gesetzt. Die Software der Computer-Chemie erlaubt dem Nutzer in der Regel, Symmetrien zu berücksichtigen.

Das Ritz-Verfahren wird zwei Mal angewandt. Beim ersten Mal werden nur die Funktionen ϕ_L und ϕ_L aus Glg. 13.1 als Basis-Funktionen verwendet. In einem zweiten Schritt lassen wir auch die ersten angeregten Zustände zum Einzelmulden-Potential als Basis-Funktionen zu. Damit wird die Approximation etwas besser. Auch der Energie-Erwartungswert sinkt.

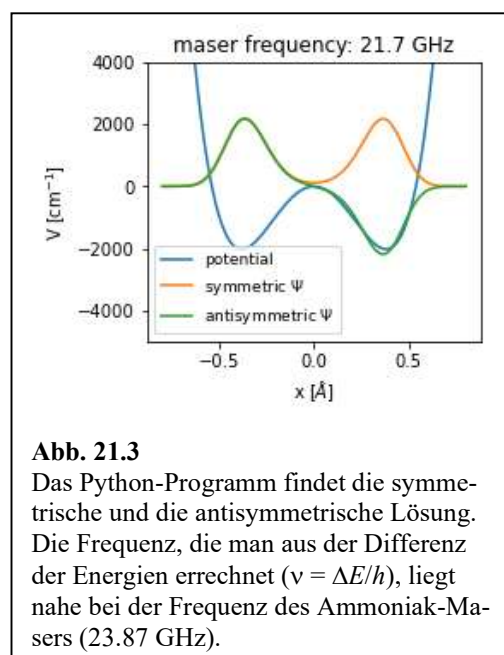


Abb. 21.3
Das Python-Programm findet die symmetrische und die antisymmetrische Lösung. Die Frequenz, die man aus der Differenz der Energien errechnet ($\nu = \Delta E/h$), liegt nahe bei der Frequenz des Ammoniak-Masers (23.87 GHz).

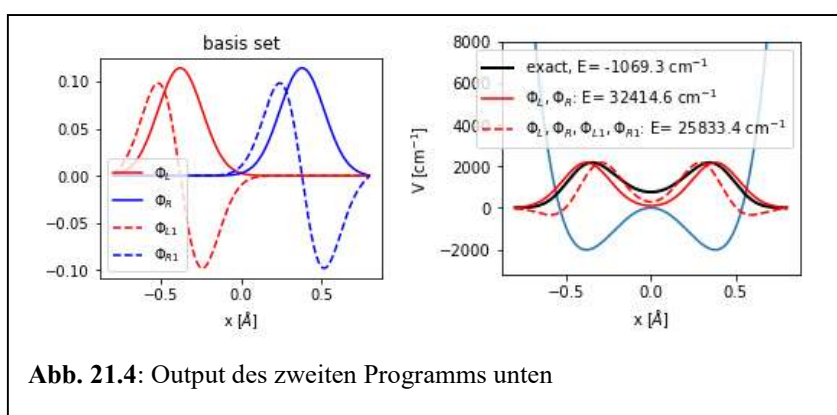


Abb. 21.4: Output des zweiten Programms unten

Der Code für das erste Programm (Lösung der Schrödinger-Gleichung, Erwartungswerte für potentielle und kinetische Energie) ist der Folgende:

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import scipy
wn_to_GHz=30; Hartree_to_wn=219476.6; a0=5.291772e-11; Angstrom_au=1e-10/a0;
amu_to_au=1822.889;

Distance=0.76*Angstrom_au; Barrier_Height = 2020/Hartree_to_wn;

mass_N =14 * amu_to_au; mass_H = 1 * amu_to_au;
mu = mass_N * 3 * mass_H / (mass_N + 3*mass_H)

steps=500; CellLimit=0.8*Angstrom_au;
xs = np.linspace(-CellLimit,CellLimit,steps); Dx = xs[1]-xs[0]

r = Distance/2; k = Barrier_Height*8/r**2
DoubleWell = k*(xs**2-r**2)**2/(8*r**2) - k*r**2/8

Laplace_Operator = np.zeros((steps,steps))
for ix in range(steps):
    for jx in range(steps):
        if ix == jx: Laplace_Operator[ix,jx] -= 2
        if ix == jx + 1 or ix == jx - 1: Laplace_Operator[ix,jx] += 1
Laplace_Operator /= Dx**2
Potential_Operator = np.diag(DoubleWell)
Hamilton_Operator = Potential_Operator-0.5/mu*Laplace_Operator

Es,Psis = scipy.linalg.eigh(Hamilton_Operator)
FreqGHz = (Es[1]-Es[0])/2*Hartree_to_wn*wn_to_GHz

Psis *= 0.1*np.max(DoubleWell*Hartree_to_wn)/np.max(np.abs(Psis[:,0]))
plt.rcParams['figure.figsize'] = 3.5,3.0;
plt.plot(xs/Angstrom_au,DoubleWell*Hartree_to_wn,label = 'potential');
plt.plot(xs/Angstrom_au,Psis[:,0],label = 'symmetric $\Psi$');
plt.plot(xs/Angstrom_au,Psis[:,1],label = 'antisymmetric $\Psi$');
plt.legend(loc = 'lower left',fontSize=9)
plt.xlabel('x [Å]'); plt.ylabel('V [cm$^{-1}$]'); plt.ylim(-5000,4000)
plt.title('maser frequency: ' + str(np.round(FreqGHz,1))+ ' GHz')
plt.show()

Etots = np.zeros(2); Epots = np.zeros(2); Ekins = np.zeros(2)
Potential_Operator = np.diag(DoubleWell)
for i in range(2):
    numerator = numeratorPot = numeratorKin = denominator = 0
    for ix in range(steps):
        for jx in range(steps):
            numerator += Psis[jx,i]*Hamilton_Operator[ix,jx] *Psis[ix,i]
            numeratorPot += Psis[jx,i]*Potential_Operator[ix,jx] *Psis[ix,i]
            numeratorKin += Psis[jx,i]*(-0.5/mu*Laplace_Operator[ix,jx])*Psis[ix,i]
            denominator += Psis[ix,i]**2
    Etots[i] = numerator / denominator*Hartree_to_wn
    Epots[i] = numeratorPot / denominator*Hartree_to_wn
    Ekins[i] = numeratorKin / denominator*Hartree_to_wn
print('Delta E_tot: ', np.round(Etots[1]-Etots[0],2), ' cm$^{-1}$');
print('Delta E_pot: ', np.round(Epots[1]-Epots[0],2), ' cm$^{-1}$');
print('Delta E_kin: ', np.round(Ekins[1]-Ekins[0],2), ' cm$^{-1}$');

```

Der Code für das zweite Programm (Ritz-Verfahren) ist:

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import scipy
from scipy.optimize import minimize
import sys

plt.rcParams['figure.figsize'] = 3.5,2.8; Colors=['r','b']
wn_to_GHz=30; Hartree_to_wn=219476.6; a0=5.291772e-11; Angstrom_au=1e-10/a0;
Distance=0.76*Angstrom_au;
Barrier_Height = 2020/Hartree_to_wn;
amu_to_au=1822.889;
mass_N =14 * amu_to_au; mass_H = 1 * amu_to_au;
mu = mass_N * mass_H / (mass_N + 3*mass_H)

steps=500; CellLimit=0.8*Angstrom_au;
xs = np.linspace(-CellLimit,CellLimit,steps); Dx = xs[1]-xs[0]

r = Distance/2; k = Barrier_Height*8/r**2
DoubleWell = k*(xs**2-r**2)**2/(8*r**2) - k*r**2/8
#https://demonstrations.wolfram.com/AmmoniaInversionClassicalAndQuantumModels/
LeftWell = k/2*(xs+r)**2 - k*r**2/8
RightWell = k/2*(xs-r)**2 - k*r**2/8

Laplace_Op = np.zeros((steps,steps))
for ix in range(steps):
    for jx in range(steps):
        if ix == jx: Laplace_Op[ix,jx] -= 2
        if ix == jx + 1 or ix == jx - 1: Laplace_Op[ix,jx] += 1
Laplace_Op /= Dx**2

def Calc_Phis_Hij_Sij():
    Pot_Op_Left = np.diag(LeftWell)
    Pot_Op_Right = np.diag(RightWell)
    Pot_Op_Double = np.diag(DoubleWell)
    Hamilton_Op_Left = Pot_Op_Left -0.5/mu*Laplace_Op
    Hamilton_Op_Right = Pot_Op_Right -0.5/mu*Laplace_Op
    Hamilton_Op_Double = Pot_Op_Double -0.5/mu*Laplace_Op
    E ,Psis_Left = scipy.linalg.eigh(Hamilton_Op_Left)
    E ,Psis_Right = scipy.linalg.eigh(Hamilton_Op_Right)
    ED,Psis_Double = scipy.linalg.eigh(Hamilton_Op_Double)
    Phis = np.array([[Psis_Left[:,0],Psis_Right[:,0],Psis_Left[:,1],Psis_Right[:,1]]]);
    plt.plot(xs/Angstrom_au,Phis[0],c = 'r',label = '$\Phi_L$')
    plt.plot(xs/Angstrom_au,Phis[1],c = 'b',label = '$\Phi_R$')
    plt.plot(xs/Angstrom_au,Phis[2], '--',c = 'r',label = '$\Phi_{L1}$')
    plt.plot(xs/Angstrom_au,Phis[3], '--',c = 'b',label = '$\Phi_{R1}$')
    plt.xlabel('x [$\AA$']); plt.title('basis set')
    plt.legend(fontsize=10); plt.show()
    Hij = np.zeros((4,4))
    Sij = np.zeros((4,4))
    for i in range(4):
        for j in range(4):
            for ix in range(steps):
                for jx in range(steps):
                    Hij[i,j] += Phis[j,jx]*Hamilton_Op_Double[ix,jx]*Phis[i,ix]
                    Sij[i,j] += Phis[j,ix]*Phis[i,ix]
    return Phis,Hij,Sij,\
        Psis_Double[:,0] * 0.2*np.max(DoubleWell*Hartree_to_wn)/np.max(np.abs(Psis_Double)),\
        ED[0]*Hartree_to_wn

def Calc_Ritz_Ratio(cs):
    numerator = 0; denominator = 0
    for i in range(len(cs)):
        for j in range(len(cs)):
            numerator += cs[i]*cs[j]*Hij[i,j]
            denominator += cs[i]*cs[j]*Sij[i,j]

```

```

Ritz_Ratio = numerator/denominator
return Ritz_Ratio

def Ritz(cs):
    res = minimize(Calc_Ritz_Ratio, cs,tol=1e-10)
    Energy_wn = (res.fun-np.min(DoubleWell))*Hartree_to_wn
    cs = res.x
    Psi = np.zeros(steps)
    for i in range(len(cs)): Psi += cs[i]*Phis[i]
    Psi *= 0.1*np.max(DoubleWell*Hartree_to_wn)/np.max(np.abs(Psi))
    return Psi,Energy_wn,cs

Phis,Hij,Sij,Psi_Double,GroundState_wn = Calc_Phis_Hij_Sij()
cs=np.array([1,1]); Psi2,Energy2_wn,cs2=Ritz(cs); print('2: cs ',np.round(cs2,4))
cs=np.array([1,1,1,1]); Psi4,Energy4_wn,cs4=Ritz(cs); print('4: cs ',np.round(cs4,4))

plt.plot(xs/Angstrom_au,DoubleWell*Hartree_to_wn);
plt.plot(xs/Angstrom_au,Psi_Double,\
    linewidth = 2,c='k',label='exact, E= '+str(np.round(GroundState_wn,1))+ ' cm$^{-1}$')
plt.plot(xs/Angstrom_au,Psi2 , c='r',\
    label='$\Phi_L,\Phi_R$: E= ' + str(np.round(Energy2_wn,1)) + ' cm$^{-1}$')
plt.plot(xs/Angstrom_au,Psi4 , '--',c='r',\
    label='$\Phi_L,\Phi_R,\Phi_{L1},\Phi_{R1}$: E= '+str(np.round(Energy4_wn,1))+ ' cm$^{-1}$')

plt.ylim(top = 8000)
plt.legend(fontsize = 10); plt.xlabel('x [$\AA$]); plt.ylabel('V [cm$^{-1}$])
plt.show()

```