

Skript: Molekülbau und Molekülspektroskopie

Diethelm Johannsmann, Institut für Physikalische Chemie, TUC

Das Skript enthält auch Hintergrund-Information. Halten Sie sich bei der Prüfungs-Vorbereitung bitte vor allem an die Fragen aus den zurückliegenden Prüfungen. Stand: 21.09.2021

Inhalt

1	Vorbemerkungen	3
2	Quantisierung.....	6
2.1	Die Atomhypothese	6
2.2	Quantisierung von Schall und Licht	8
2.3	Der Photo-Effekt.....	14
2.4	Exkurs: Photoelektronen-Spektroskopie.....	15
3	Das Bohr'sche Atom-Modell.....	18
4	Materie-Wellen, Schrödinger-Gleichung, Teilchen im Kasten	22
4.1	Vorbereitung: Komplexe Zahlen und Wellen.....	22
4.2	Wellenpakete und Interferenz	24
4.3	Die Wellengleichung, das Superpositionsprinzip und das Randwert-Problem	28
4.4	Motivation der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung	30
4.5	Zeitunabhängige Schrödinger Gleichung	31
4.6	Teilchen im Kasten, Delokalisations-Energie.....	33
4.7	Der Tunneleffekt.....	39
4.8	Zweidimensionaler Kasten und Symmetrie	40
4.9	Gleichförmig bewegte Partikel	43
5	Messungen, Erwartungswerte	45
5.1	Inkohärente Detektoren.....	45
5.2	Interferenz.....	48
6	Berechnung von Orbitalen als gewichtete Summen von Basis-Funktionen	51
7	Das Teilchen im Doppelmulden-Potential, kovalente Bindung	52
7.1	Symmetrische und antisymmetrische Lösung	52
7.2	Übergänge zwischen Zuständen, Übergangs-Dipolmoment, Auswahlregeln	56
7.3	Der Watchdog-Effekt (Quanten-Zeno-Effekt).....	59
7.4	Die kovalente Bindung	63
8	Zentralpotentiale und Rotation	68
8.1	Allgemeines	68
8.2	Reduzierte Masse.....	69
8.3	Drehimpuls in der klassischen Mechanik	71
8.4	Kugelkoordinaten	73
8.5	Quantenmechanische Behandlung des Drehimpulses in 2D.....	74
8.6	Behandlung des Drehimpulses in 3D.....	76
8.7	Exkurs: Störungsrechnung.....	78
8.8	Magnetische Dipole und der Zeeman-Effekt.....	81
8.9	Exkurs: Rotationstemperaturen von CO im Boomerang Nebel.....	83
9	Der Spin.....	85
10	Das Wasserstoff-Atom und das Aufbau Prinzip.....	90
10.1	Das Wasserstoff-Atom.....	90
10.2	Aufbau-Prinzip	92
11	Spin-Bahn-Kopplung und Feinstruktur	94
12	Termschemata, ihre Untersuchung mit der Spektroskopie, und ihr Nutzen für die Berechnung von Gleichgewichtseigenschaften makroskopischer Materie	96
13	Rotations-Schwingungs-Spektren.....	101
13.1	Allgemeines	101
13.2	Zu den Linienstärken	103

13.3	Mathematischer Exkurs: Motivation von $\Delta J = \pm 1$ am Beispiel des 2D-Rotators	107
14	Harmonischer und anharmonischer Oszillator.....	109
14.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung	109
14.2	Zwei-atomige Moleküle.....	110
14.3	Der Gleichverteilungssatz für den harmonischen Oszillator	112
14.4	Zur Nullpunkts-Energie	112
14.5	Drei- und mehr-atomige Moleküle	113
14.6	Konsequenzen der Nichtlinearität.....	115
14.7	Isotopen-Effekte	117
15	Mehr-Elektronen-Systeme	121
15.1	Allgemeines zu Rechnungen mit selbst-konsistenten Feldern.....	121
15.2	Antisymmetrisierung	123
15.3	Slater-Determinante, Hartree-Fock-Verfahren	125
15.4	Korrelationen	126
15.5	Dichtefunktional-Theorie.....	128
15.6	Molekulardynamische Rechnungen.....	130
15.7	Exkurs: Das Ritz'sche Variationsverfahren.....	130
16	Fluoreszenz und Phosphoreszenz	133
16.1	Singulett- und Triplett-Zustand	133
16.2	Der 4-Niveau-Laser	137
17	Wahrscheinlichkeiten und Entropie.....	139
17.1	Unberechenbarkeit von Trajektorien in der klassischen Physik	139
17.2	Entropie.....	140
17.3	Relevanz-Konzepte in der klassischen Physik.....	144
17.4	Verschränkungen „in a Nutshell“	146
17.5	Die Dichtematrix, reine und gemischte Zustände.....	148
17.6	Hahn'sches Echo	153
17.7	Von-Neumann-Entropie, Relevanz-Konzepte in der Quantenmechanik	154
18	Anhänge.....	159
18.1	Abschätzung der elektronischen Polarisierbarkeit aus dem Bohr-Modell.....	159
18.2	Vergleich der Stärke von elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen	160
18.3	Formale Behandlung des Hilbert-Raums.....	162
18.3.1	Vektorräume, Koordinaten, lineare Operatoren als Matrizen	162
18.3.2	Die Wellenfunktionen als Vektorraum	164
18.3.3	Der Erste Hauptsatz (Energie-Erhaltung)	168
18.3.4	Behandlung des Doppelmulden-Potentials im Vektorraum-Formalismus	169

Das Skript enthält etwas mehr Stoff, als in der Vorlesung abgehandelt wird. Das betrifft zunächst die Anhänge und insbesondere Abschnitt 18.3 mit der formalen Behandlung des Hilbert-Raums. Die Eigenschaften von Molekülen können auch ohne die Begrifflichkeiten des Hilbert-Raums quantenmechanisch beschrieben werden. So geschieht es in der Vorlesung. Es betrifft weiterhin den Zufall und die Dichtematrix. Der Zufall ist grundlegend für die Physikalische Chemie, aber seine Ursachen werden in Vorlesung nur in Prosa besprochen (Abschnitte 17.1 – 17.4). Die zugehörige Mathematik, die auch in der NMR zur Anwendung kommt, ist Hintergrund-Information (Abschnitte 17.5 – 17.7).

1 Vorbemerkungen

Wer über Moleküle reden will, kommt um die Quantenmechanik (QM) nicht herum. Es geht hier vor allem um Moleküle, aber auch um die QM. Die QM ist schlichtweg *die* Grundlage unseres Naturverständnisses. Wir müssen uns etwas beschränken und machen deshalb einen Unterschied zwischen der QM des Einzelteilchens und der QM von Mehr-Teilchen-Systemen. Die QM des Einzelteilchens ist übersichtlich; wir behandeln sie gründlich. Natürlich kann man auch bei der Behandlung von Einzel-Teilchen in diffizile Details einsteigen, aber das ist für die Chemie nicht notwendig. Die QM in ihrer ganzen Breite ist – zugegeben – nicht ganz so transparent wie die QM des Einzel-Teilchens. Sie ist aber nicht durch und durch rätselhaft. Die QM widerspricht bisweilen der Intuition, wenn die Intuition von der klassischen Mechanik geleitet ist. In einigen Fällen ist es einfach, sich von dieser Intuition zu lösen. Warum z.B. sollten Elektronen Punkte im Raum sein? Auch als Wellenpakete kann man sich Elektronen ohne Weiteres vorstellen.¹ Orbitale kann man ganz zwanglos graphisch darstellen. Auch, dass die Natur keine Sprünge machen sollte, ist nicht in Fels gemeißelt. Wer die Atomhypothese akzeptiert hat, hat Sprünge in der Menge der Materie akzeptiert. Wie Planck und andere am Anfang der 20. Jahrhunderts zeigten,² 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.³ Z.B. darf man zu einem Wellenpaket niemals Ort und Impuls gleichzeitig genau erfragen. Will sagen: Fragen darf man, aber man wird keine Antwort bekommen. Die scheinbaren Paradoxien der QM lösen sich auf, wenn man sorgfältig trennt zwischen dem, was man beantworten kann, und was nicht. Ob Schrödingers Katze lebt oder nicht, gehört zu den „sinnlosen“ Fragen.⁴

Als unorthodox wird weiterhin bisweilen die Nicht-Lokalität der QM empfunden. Für Mehr-Teilchen-Systeme ist die Wellenfunktion eine Funktion von den Ortskoordinaten mehrerer (unterscheidbarer oder ununterscheidbarer) Teilchen *gleichzeitig*. Dies führt – wie eine etwas komplexe Untersuchung zeigt – unter

¹ Beachten Sie aber: Die betreffende Wahrscheinlichkeitsverteilung kommt nicht etwa dadurch zustande, dass sich das Elektron sehr schnell in der betreffenden Wolke hin- und her-bewegen würde. Das Elektron ist in dieser Wolke überall gleichzeitig. Die QM ist *nicht-lokal*. Das wird durch die Interferenz des Elektrons mit sich selber im Doppelspalt-Experiment bewiesen. Die Nicht-Lokalität ist zentral für das Verständnis der chemischen Bindung (Abschnitt 7.4).

² Planck berichtete der Königlich Preussische Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 14. Dez. 1900 von der Planck'schen Strahlungsformel. Dies gilt als die Geburtsstunde der Quantenmechanik, aber die Bedeutung der Konstanten h wurde damals nicht erfasst. Die Lichtquantenhypothese stammt aus dem Jahr 1905. Sie erklärte vor allem den Photoeffekt. Eine schlüssige Begründung der Planck-Formel aus der Quantisierung musste bis zum Jahr 1916 warten. Diese Begründung kam deshalb so spät, weil sie nur im Zusammenhang mit der stimulierten Emission verstanden werden kann (Ende von Abschnitt 7.1).

³ Hier wird ein bestimmter – und nicht überall akzeptierter – Standpunkt eingenommen zu der Frage, was als physikalische Realität zu betrachten sei. Diese Skepsis dehnt sich auf manche „Interpretationen“ der QM aus. Eine solche Interpretation ist z.B. die „many-worlds-hypothesis“. Solange eine Interpretation nicht zu überprüfbareren Vorhersagen führt, ist sie ein Gedankenspiel. Kritiker entgegnen „Shut up and calculate“ (en.wikiquote.org/wiki/Shut_up_and_calculate).

⁴ 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° 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, obwohl sie vorher nicht erlaubt war.

anderem zur „spukhaften Fernwirkung“.⁵ Diese Fernwirkung ist weder ein Spuk noch ein Rätsel, aber sie existiert in dieser Form in der klassischen Mechanik nicht. Sie ist für die Chemie eher unwichtig; deshalb behandeln wir sie nur am Rande (Abschnitt 17.4).

Es sei ein ungelöstes Problem kurz erwähnt: Wenn man versucht, die QM und die Allgemeine Relativitätstheorie zu vereinen, erzeugt man Paradoxien. „Quantengravitation“ existiert nicht als eine überprüfbare Theorie. Das ist sicherlich enttäuschend, aber kein Problem für die Chemie. Die Inkonsistenzen zwischen der QM und der Theorie der Gravitation werden auf Längenskalen von 10^{-35} m evident; die Chemie befasst sich nicht mit Objekten dieser Größe.⁶

Wenn man von der Gravitation absieht, beantwortet die QM (mit ihren Erweiterungen⁷) die Fragen, die man stellen kann, ganz weitgehend.⁸ Sie ist nicht ganz so kompliziert, wie manche Leute sagen. Manche Cocktail-Party Philosophen⁹ geben bei trockenem Weißwein den Quantenmechaniker und sonnen sich in Paradoxien, die angeblich aus der QM folgen sollen. Meist werden Fragen gestellt, die nicht gestellt werden

⁵ Es sollte an dieser Stelle weiterhin der Begriff der Verschränkung fallen (Abschnitt 15.3). Zwei identische Partikel in Wechselwirkung miteinander *verlieren* – sofern nicht laufend Messungen stattfinden – ihre *Individualität*. Man darf den beiden Partikeln dann nicht separate Namen geben. Diese Namen wären sinnlos.

⁶ Weil die Konsequenzen einer Quantentheorie der Gravitation erst auf eine Skala von 10^{-35} m evident werden würden, tut man sich mit ihrer Formulierung so schwer. Man hat keinerlei experimentelle Sachverhalte zur Verfügung, auf denen man herumkauen könnte. Man kann von zwei Theorien der Quantengravitation nicht eine auf experimenteller Basis als die bessere identifizieren.

Die Skala von 10^{-35} m ergibt sich, wenn man ein Elementarteilchen postuliert, welches für sich alleine ein Schwarzes Loch bildet. Nach allem was wir wissen, sind Elektronen Punkt-Teilchen. Warum sind sie keinen schwarzen Löcher? Ein schwarzes Loch ist ein Objekt, dessen *gesamte* Masse innerhalb des zu dieser Masse gehörigen Schwarzschild-Radius (auch: „Ereignishorizont“) liegt, letzterer gegeben als $r_S = 2Gm/c^2$ mit G der Gravitationskonstanten. Im Rahmen der QM ist nun auch ein Punkt-Teilchen kein schwarzes Loch, solange die Ortsunschärfe Δx (Fußnote 52) größer ist als der Schwarzschild-Radius. Wenn die Masse ansteigt, wird der Schwarzschild-Radius größer und die Ortsunschärfe kleiner (letzteres wegen $\Delta x \geq \hbar/(2\Delta p)$ mit Δp proportional zur Masse). Irgendwann sind beide gleich groß. Ein solches Teilchen hätte eine Masse von etwa 20 μg , entsprechend 10^{19} Protonen-Massen. Die Ortsunschärfe wäre 10^{-35} m.

Um ein solches Teilchen zu beschreiben, müsste man sowohl die QM als auch die Allgemeine Relativitätstheorie zum Ansatz bringen. Wenn man versucht, die QM mit der Allgemeinen Relativitätstheorie zu verknüpfen, ergeben sich Unendlichkeiten, so wie bei der UV-Katastrophe auch. (Etwas technischer ausgedrückt, „schlägt die Renormierung fehl“.) Es gibt mehrere Vorschläge (entsprechend Plancks genialem „ $E = nh\nu$ “), um die betreffende Katastrophe abzuwenden. Dies sind weit ausgreifende Theorie-Konstrukte mit elf und mehr Raumdimensionen, genannt „Superstring-Theorien“ – die aber alle derzeit nicht experimentell geprüft werden können.

Wie gesagt: In der Chemie gibt es solche Partikel nicht. Der Ereignishorizont im Sinne der Allgemeinen Relativitätstheorie braucht uns nicht zu bekümmern.

⁷ Die „Erweiterungen“ verdienen eine Aufzählung: Die „relativistische QM“ trägt der speziellen Relativitätstheorie Rechnung. Die Quantenfeld-Theorien erlauben die Erzeugung und Vernichtung von Teilchen. Eine der Quantenfeld-Theorien ist die Quanten-Elektrodynamik (QED), welche die Erzeugung und Vernichtung von Photonen erlaubt. Weiterhin gibt es Varianten der Quantenmechanik, welche die starke Wechselwirkung (in den Kernen) und die schwache Wechselwirkung (β -Zerfall) erfassen.

Dieses Gebäude ist das „Standard-Modell“. Die Erweiterungen der QM behalten die wesentliche Elemente der nicht-relativistischen QM, so wie hier gelehrt, allesamt bei (Welle-Teilchen-Dualismus, Hilbert-Raum, Unschärfe-Relation, ...).

⁸ Es sei auf die Seite en.wikipedia.org/wiki/List_of_unsolved_problems_in_physics hingewiesen. Die QM kann nicht schlichtweg alles erklären.

⁹ Der Cocktail-Party-Philosoph ist bei Feynman entlehnt. Feynman hat da ein weites Herz. Er schreibt „...When this idea [Relativitätstheorie, nicht Quantenmechanik] descended upon the world, it caused a great stir among philosophers, particularly the “cocktail-party philosophers,” who say, “Oh, it is very simple: Einstein’s theory says all is relative!” In fact, a surprisingly large number of philosophers, not only those found at cocktail parties (but rather than embarrass them, we shall just call them »cocktail-party philosophers«), will say ...“ Feynman arbeitet sich danach mit allgemeinen und launigen Bemerkungen an den Philosophen ab.

dürfen, und diese dann entlang der klassischen Intuition beantwortet. Wenn man das tut, kann man ganz flott die kuriosesten Maschinen erfinden.¹⁰

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 12).
- Die QM erklärt den Zufall (und klärt, was mit „Zufall“ gemeint sein soll¹³). Der Zufall in der QM hat seine Wurzeln darin, dass man die sogenannten „Verschränkungen“ zwischen verschiedenen Partikeln ignoriert (Abb. 17.3). Der Zufall ist von übergreifender Bedeutung für die Physikalische Chemie, weil er das Chaos herbeiführt. Ultimativ erzeugt er das thermodynamische Gleichgewicht.

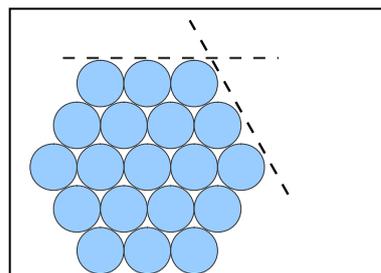


Abb. 1.1
Eine regelmäßige Packung von Partikeln kann ihre Oberflächen-Energie minimieren, wenn die Oberflächen parallel zu den Kristall-Ebenen liegen. Dies erkannte Demokrit und betrachte es als experimentelle Evidenz für die Atomhypothese.

Am Anfang der QM steht oft – auch hier – der sogenannte Welle-Teilchen-Dualismus. Dieses Wort ist insofern nicht sehr glücklich gewählt, als die Konstituenten der Materie Wellen sind, nicht Teilchen. Die wesentliche Eigenschaft von Wellen ist die Fähigkeit zur Interferenz. Es mag geschehen, dass Licht und Licht zusammen Dunkelheit ergeben (oder auch dass $\psi_A + \psi_B = 0$ mit ψ_A und ψ_B beide $\neq 0$). Warum die Interferenz bisweilen schwer zu beobachten ist, wird in Abschnitt 5.2 besprochen. Das Integral über die Amplituden der Wellen kann aber nur diskrete Werte annehmen, denn die Wellen sind „quantisiert“. Für Elektronen (allgemeiner: für Objekte mit halbzahligen Spin) kann dieses Integral nur zwei Werte (0 oder 1) annehmen. Der betreffende Zustand ist mit maximal einem Elektron besetzt – oder eben nicht. Es gibt in diesem Sinne keine halben Elektronen, genauso wie es keine halben Atome gibt. Für Licht (Licht hat Spin 1) kann der betreffende Zustand (die „optische Mode“) auch 10^{14} -fach oder $(10^{14} + 1)$ -fach besetzt sein. Es gibt keine halben „Photonen“, aber für das Licht sind die Besetzungszahlen oft hoch. Die Quantisierung (der diskrete Sprung zwischen 10^{14} Photonen und $10^{14} + 1$ Photonen) ist

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 weiter-spinnen und poetisch verarbeiten. Poesie lebt von inneren Spannungen. Widersprüchlichkeiten mögen auch den wissenschaftlichen Diskurs fördern. Als eine wissenschaftliche Theorie im engeren Sinn wird die Gemeinschaft der Wissenschaftler diesen Formalismus aber nicht betrachten.

Ist die Mathematik frei von Paradoxien? Das hängt von der Wahl der Axiome ab. Der berühmter Kreter, der behauptet, dass alle Kreter lügen, darf diese Sicht der Dinge – die wir menschlich ganz sicherlich respektieren – nicht in den wissenschaftlichen Diskurs einbringen. (Das Axiom mit dem Inhalt „Dieses Axiom ist falsch“ erzeugt eine Paradoxie.) Es gab eine intensive Suche nach einer Formulierung der Mathematik, die nachweislich frei von Paradoxien sei. Gödel zeigte 1931 in seinem berühmten Unvollständigkeits-Satz, dass ein solcher Beweis unmöglich ist – und beendete damit die Suche. (Für Teilbereiche der Mathematik lässt sich Widerspruchsfreiheit beweisen.)

Der Gödel'sche Satz ist ein Meilenstein auf dem Weg von der „Moderne“ zur „Postmoderne“, zumindest was die Naturwissenschaften betrifft (die letztere Behauptung eine Meinung).

¹¹ I. Fleming, *Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*. Springer 20102. 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, p ist die jeweilige Wahrscheinlichkeit (Abschnitt 17.2). 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).

¹³ Zufall per se gibt es auch in der klassischen Mechanik, Abschnitt 17.3.

dann weniger eindrucksvoll als für Elektronen. Nochmals: Die Konstituenten der Materie sind Wellen – wenn auch quantisiert.

2 Quantisierung

2.1 Die Atomhypothese

Wir machen einen kleinen Umweg und zitieren aus dem Vorwort der berühmten „Feynman Lectures on Physics“.¹⁴ 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 eine besonders elegante Formulierung der Quantenmechanik bekommen. (Er hat ein sehr lesenswertes Buch über die Quantenelektrodynamik geschrieben, welches auch für Laien verständlich ist.¹⁵) Danach hat er grundlegende Beiträge zur Elementarteilchen-Physik geleistet. Diese Beiträge lässt er hier außen vor. Wobei: Genau genommen nimmt die Atomhypothese die QM vorweg. Dieser Satz macht schon deutlich, wo Feynmans Herz schlägt.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“ gesagt statt „Atome“, dann hätte dieser Satz recht präzise die Physikalische Chemie umschrieben.

Wir vollziehen an dieser Stelle die Atomhypothese nach und formulieren eine Begründung, die Demokrit seinerzeit so nicht formulieren konnte, die aber trotzdem seiner Argumentation nahe kommt. Man sagt Demokrit zwei verschiedene Gedankengänge nach, als er behauptete, die Materie bestehe aus etwas Unteilbarem. Der erste war die Gestalt der Kristalle (Abb. 1.1). Man kann die Form der Kristalle erklären, wenn man sie als eine Packung von diskreten Bausteinen betrachtet. Der zweite Grund war etwas tiefsinniger.

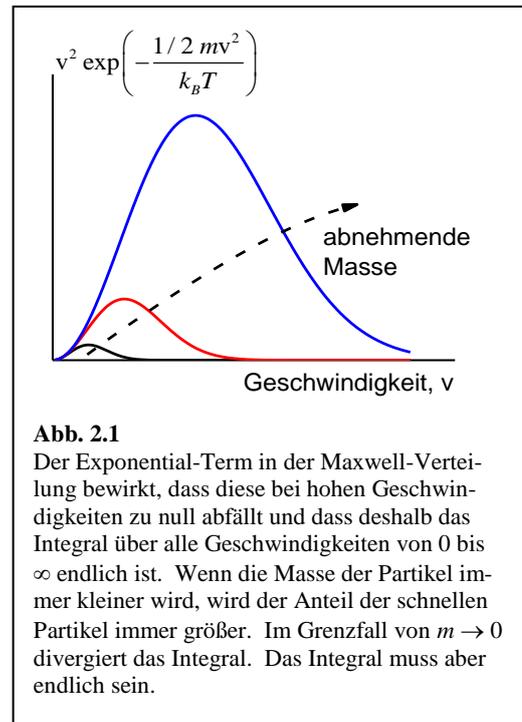


Abb. 2.1

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

¹⁴ R.P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands: The Feynman Lectures on Physics, Addison-Wesley 1970, Online: www.feynmanlectures.caltech.edu.

¹⁵ R.P. Feynman, S. Summerer (Übersetzer): Über QED: Die seltsame Theorie des Lichts und der Materie, Piper 1992.

¹⁶ Feynman fand die QM übrigens rätselhaft. Warum ist nicht ganz klar. Feynman wird so zitiert: *„There was a time when the newspapers said that only twelve men understood the theory of relativity. I do not believe there ever was such a time. There might have been a time when only one man did, because he was the only guy who caught on, before he wrote his paper. But after people read the paper a lot of people understood the theory of relativity in some way or other, certainly more than twelve. On the other hand, I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics.“* (R.P. Feynman, The Messenger Lectures, 1964, MIT)

Demokrit lehnte die Vorstellung ab, dass man in alle Ewigkeit fortfahren könne, Materie zu zerteilen. Dahinter steckt eine Skepsis gegen über dem Begriff der Unendlichkeit.¹⁷ 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.¹⁸ Trotzdem bleibt natürlich ein Zirkelschluss, weil ja auch die klassische Physik ganz weitgehend auf der Atomhypothese ruht, welche wir gleich ihrerseits mit der klassischen Physik plausibel machen. Wir stellen das Argument trotzdem dar.

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. 2.1):

Glg. 2.1

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

Der Faktor Z im Nenner (die „Normierungskonstante“) bewirkt, dass das Integral von $\rho(v)$ über alle Geschwindigkeiten (Integrationsgrenzen 0 und ∞) den Wert 1 ergibt.¹⁹ Der Exponentialterm ganz rechts heißt auch Boltzmann-Faktor. Im Zähler des Exponenten steht die kinetische Energie, im Nenner das Produkt aus der Boltzmann-Konstante k_B und Temperatur T . m ist die Masse des Moleküls. Der Vorfaktor $4\pi v^2$ resultiert daraus, 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.²⁰ (Kleine Gas-Moleküle diffundieren in der Tat schneller als große Gas-Moleküle. Sie leiten deshalb die Wärme besser. Auf diesem Prinzip beruht ein einfacher Sensor für Wasserstoff-Gas.) Wenn wir nun unendlich mit dem Zerteilen fortfahren, konvergiert der Boltzmann-Faktor gegen den Wert $\exp(0) = 1$. Das Integral $\int \rho(v) dv$ von 0 bis ∞ , aus dem man die Normierungskonstante errechnet, wird dann unendlich.

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

¹⁸ P.W. Atkins, J. de Paula: *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH 2006, Zusatzinformation 16.1.

¹⁹ Der Wert von Z ist $(\pi/2)^{1/2} (k_B T/m)^{3/2}$.

²⁰ Aus heutiger Sicht könnte man einwenden, dass die Teilchen nicht schneller fliegen können als das Licht. Bei hohen Geschwindigkeiten muss man sie relativistisch behandeln. Man ersetzt die Geschwindigkeit v durch den Impuls p und man ersetzt die Relation $E = \frac{1}{2} mv^2$ durch die entsprechende relativistische Relation. Die letztere ist gegeben als $E = (m^2 c^4 + c^2 p^2)^{1/2}$.

Das darf aber nicht sein.²¹ Das Integral über eine Wahrscheinlichkeitsverteilung muss immer den Wert 1 ergeben. Wenn das Integral über eine Wahrscheinlichkeitsverteilung endlich ist, sorgt die Normierungskonstante Z im Nenner stets dafür, dass das Integral in der Tat auch den Wert 1 hat. Wenn jedoch das Integral von 0 bis ∞ 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 bei den Atomen) ein Ende hat. Dieses Argument hat historisch eine gewisse Rolle gespielt, als Maxwell aus der nach ihm benannten Verteilung das ideale Gasgesetz ableiten konnte. Nach dem die Maxwell-Verteilung auf der Atomhypothese ruht, stützte diese Herleitung die Atomhypothese zu einem Zeitpunkt, als sie noch nicht allgemein akzeptiert war.

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. 2.2). Eine Mode ist eine Form der Bewegung, bei der erstens die Abhängigkeiten von Raum und Zeit als ein Produkt auftreten, und bei der zweitens der Zeitanteil der Bewegung von der Form $\exp(-i\omega t)$ ist.²² 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 4.6 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

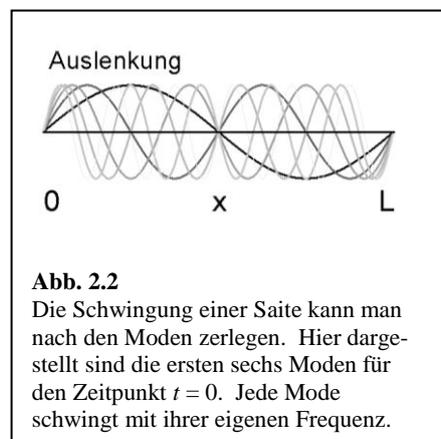


Abb. 2.2
Die Schwingung einer Saite kann man nach den Moden zerlegen. Hier dargestellt sind die ersten sechs Moden für den Zeitpunkt $t = 0$. Jede Mode schwingt mit ihrer eigenen Frequenz.

²¹ Man mag an dieser Stelle über den Unterschied zwischen einer „verschwindenden Masse“ und einer „infinitesimal kleinen Masse“ nachdenken. Mit „infinitesimalen“ Größen sind meistens *Folgen* von Größen (im mathematischen Sinn) gemeint, die kleiner werden als jede andere, fest vorgegebene Größe derselben Dimension. Um bei der Maxwell-Verteilung zu bleiben: Betrachte eine (gedankliche) Folge von Partikeln, deren Masse gegen null strebt. Der Grenzwert dieser Folge ist das masselose Teilchen. Für alle Mitglieder der Folge ist die Maxwell-Verteilung normierbar, für den Grenzwert aber nicht. Mathematisch ausgedrückt: Die Menge der normierbaren Funktionen ist nicht „kompakt“. Der Grenzwert dieser Folge von Maxwell-Verteilungen ist nicht normierbar, obwohl alle Elemente es sind.

Atome sind keine Folgen im mathematischen Sinn. Der Wert der Masse eines Atoms muss einen festen Wert annehmen, man kann ihm keine Folge von Werten zuweisen. Deshalb kann ein Atom nicht „infinitesimal leicht“ sein.

²² 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.

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

m ist hier der Moden-Index. $m - 1$ ist die Anzahl der Knoten der stehenden Welle. u_0 ist die Amplitude der Welle. φ ist eine Phase. Aufgrund der Randbedingungen 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

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

An dieser Stelle kommt erneut die Thermodynamik und insbesondere der Gleichverteilungs-Satz (auch: „Äquipartitionstheorem“) ins Spiel. *Gemäß des Gleichverteilungs-Satzes ist jede Mode im zeitlichen Mittel mit der Energie $k_B T$ angeregt.* (Achtung: Wir folgen hier der klassischen Argumentation. In der QM ist das nicht immer der Fall.) Wenn der Gleichverteilungs-Satz gilt und wenn weiterhin die Anzahl der Moden unendlich ist, dann ist auch die thermische Energie der Saite unendlich. In Abb. 2.3 wird dieser Sachverhalt in Integralform illustriert. Der Abstand zwischen zwei Moden auf der Frequenz-Skala ist $c\pi/L$, also unabhängig von der Frequenz. Die Dichte der Moden aufgetragen gegen ω ist konstant. Wenn man versucht, diese Dichte über ω von 0 bis ∞ zu integrieren, erhält man ein divergierendes Integral. Der Gleichverteilungs-Satz sagt dann vorher, dass die thermische Energie der Saite unendlich ist. Das darf nicht sein.

Es wird sich später herausstellen, dass der Gleichverteilungs-Satz auf die Moden mit hohen Indizes nicht angewandt werden darf. Wir gehen zunächst einen Umweg und postulieren, dass die Anzahl der Moden endlich sei. Was die Akustik betrifft, ist das sogar korrekt (führt aber in die Irre). Akustische Wellen mit einer Wellenlänge von weniger als dem doppelten Atomabstand sind nicht sinnvoll definiert. Der Sachverhalt ist in Abb. 2.4 illustriert. Die rot gestrichelte Linie ist äquivalent zu der durchgezogenen schwarzen Linie, denn sie führt zu derselben Bewegung der Atome. Damit gibt es diese Mode nicht.²³ Damit ist die unendliche thermische Energie 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

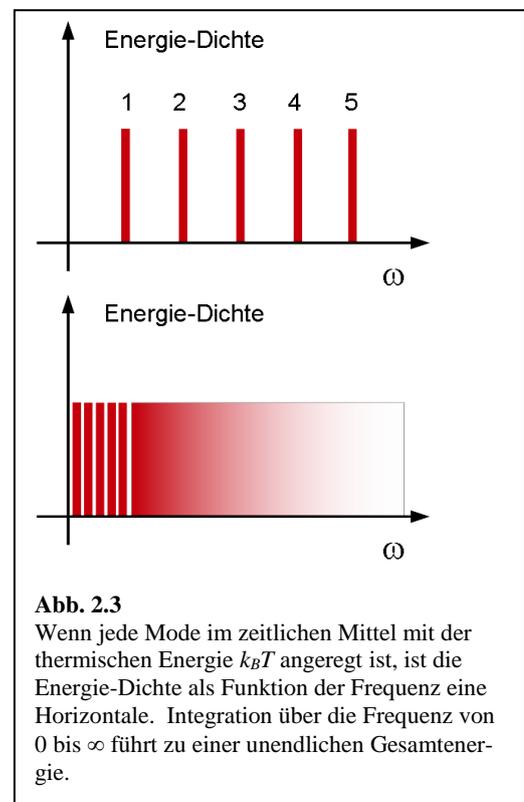


Abb. 2.3

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

²³ 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

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 4.9). Diese Pulse sind keine Moden im Sinne von Glg. 2.2; es sind propagierende (keine stehenden) Wellen. Es könnte weiterhin sein, dass in der Kavität eine einzige Mode (eine stehende Welle) schwingt. Dies ist der single-mode Laser. Um wirklich zu garantieren, dass nur eine einzige Mode schwingt (mit z.B. genau 2 000 000 Knoten und nicht etwa 2 000 001 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.

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

Für das folgende Argument sind weder die schwarzen Oberflächen noch die Ausweitung auf drei Dimensionen von Bedeutung. Wenn wir dem Argument folgen, welches wir im Zusammenhang mit der schwingenden Saite erarbeitet haben, muss entweder die Anzahl der denkbaren Moden in der Kavität endlich sein (muss es also ein minimale Wellenlänge geben) oder es darf der Gleichverteilungs-Satz nicht auf dieses

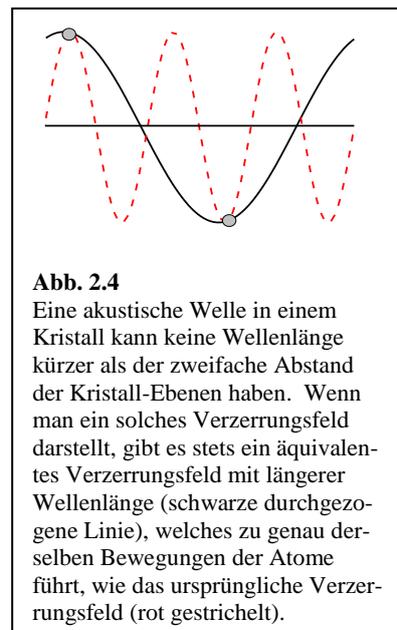


Abb. 2.4
Eine akustische Welle in einem Kristall kann keine Wellenlänge kürzer als der zweifache Abstand der Kristall-Ebenen haben. Wenn man ein solches Verzerrungsfeld darstellt, gibt es stets ein äquivalentes Verzerrungsfeld mit längerer Wellenlänge (schwarze durchgezogene Linie), welches zu genau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

spezifische Wärmekapazität gegeben als $3 \times 2 \times R/2 = 3R$. Der Faktor 2 im Zähler resultiert daher, dass eine Molekülschwingung sowohl potentielle als auch kinetische Energie enthält. Der Faktor 2 im Nenner resultiert aus dem Gleichverteilungs-Satz ($\langle \epsilon_{ih} \rangle = 1/2 k_B T f$ mit f der Anzahl der Freiheitsgrade).

Problem anwendbar sein. Gemäß Gleichverteilungs-Satz wäre jede optische Mode im zeitlichen Mittel mit der Energie $k_B T$ angeregt. Wenn es unendlich viele Moden gäbe und wenn diese Moden alle thermisch angeregt wären, dann wäre auch die thermische Energie des Strahlungsfeldes unendlich.

Um den Gleichverteilungs-Satz zu retten, müssten wir an dieser Stelle postulieren, dass der Raum eine granulare Struktur habe so wie der Kristall. Es müsste eine bestimmte minimale Länge geben und es müsste sinnlos sein, von Wellenlängen zu reden, die kürzer sind als diese Länge. Von einer solchen granularen Struktur ist aber nichts bekannt, zumindest nicht bei den räumlichen Skalen, bei denen die Unterschiede zwischen der Vorhersage des Gleichverteilungs-Satzes und der experimentell beobachteten Schwarzkörper-Strahlung offenbar werden.²⁴ Auch die experimentell gefundenen Spektren stützen eine solche Hypothese nicht, insofern, als die Wellenlänge, bei der das Rayleigh-Jeans-Gesetz (s.u.) seine Gültigkeit verliert, mit steigender Temperatur kleiner wird. Wenn man die Diskrepanz zwischen dem Experiment einerseits und dem Gleichverteilungssatz andererseits auf eine Granularität des Raums zurückführen wollte, müsste man die Größe der Elementarzelle als Temperatur-abhängig postulieren.

Im Lichte der konzeptionellen Schwierigkeiten mit der Anwendung der Thermodynamik auf die Schwarzkörper-Strahlung könnte man sagen: „Dieser Weg ist nicht aussichtsreich. Man kann die Thermodynamik nicht auf optische Probleme anwenden.“ Damit tut man sich aber andererseits schwer, weil die Thermodynamik den langwelligen (will sagen: den niederfrequenten) Teil der Schwarzkörperstrahlung ganz ausgezeichnet beschreibt. Im langwelligen Bereich trägt die Vorhersage der Thermodynamik den Namen „Rayleigh-Jeans-Gesetz“. Das Rayleigh-Jeans-Gesetz stimmt mit dem Experiment überein. Abb. 2.5 zeigt die Schwarzkörper-Strahlung gemäß der Planck'schen Strahlungsformel²⁵ 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 v^2 skaliert, hat eine ähnliche Ursache wie der Faktor v^2 in der Maxwell-Verteilung.²⁶ Für eine Welle mit dem Wellenvektor k skaliert die Anzahl der Möglichkeiten, diesen im Raum anzuordnen, wie $4\pi|k|^2$. $4\pi|k|^2$ ist die Oberfläche einer Kugel „im k -Raum“. $|k|$ ist proportional zu v und die spektrale Leistungsdichte skaliert deshalb wie v^2 .²⁷

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

²⁴ Eine granulare Struktur des Raums auf einer Skala von etwa 10^{-35} m wird im Rahmen Quantengravitation postuliert. Eine solche granulare Struktur könnte grundsätzlich die unendliche Energie eines thermischen Strahlungsfeldes vermeiden, aber sie kann das experimentell beobachtete Spektrum der Schwarzkörper-Strahlung nicht erklären.

²⁵ de.wikipedia.org/wiki/Plancksches_Strahlungsgesetz

²⁶ Wir schreiben das v (vau) für die Geschwindigkeit nicht kursiv, um eine Verwechslung mit dem griechischen ν (nu) für die Frequenz zu vermeiden.

²⁷ Die spektrale Leistungsdichte wird oft gegen die Wellenlänge λ aufgetragen statt gegen die Frequenz wie in Abb. 2.5. 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 $\tilde{\rho}(\lambda) = \rho(v)c/\lambda^2$. Der Vorzeichenwechsel verschwindet wieder, wenn die Integrationsgrenzen gedreht werden ($0 \rightarrow \infty$ statt $\infty \rightarrow 0$).

IR gilt dann das Rayleigh-Jeans-Gesetz. Das Rayleigh-Jeans-Gesetz versagt im UV-Bereich und im Kurzwelligigen jenseits des UVs. Das Versagen des Rayleigh-Jeans-Gesetzes führt daher den Namen „UV-Katastrophe“.²⁸

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

$$E = nh\nu$$

Glg. 2.4

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

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

Die Quantisierung der Strahlung zwingt die spektrale Leistungsdichte bei hohen ν gegen null in ganz ähnlicher Weise, wie die endliche Molekülmasse die Maxwell-Verteilung bei hohen Geschwindigkeiten gegen null gehen lässt. Der Gleichverteilungssatz gilt nur, solange $k_B T$ 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 uns 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 Grenzfall von unendlicher Frequenz fällt die Besetzungswahrscheinlichkeit exponentiell gegen null und die zeitlich gemittelte Energie in jeder Mode wird dann ebenfalls zu null.²⁹ Abb. 2.6 geht auf einige weitere Eigenschaften des Photonengases ein.

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

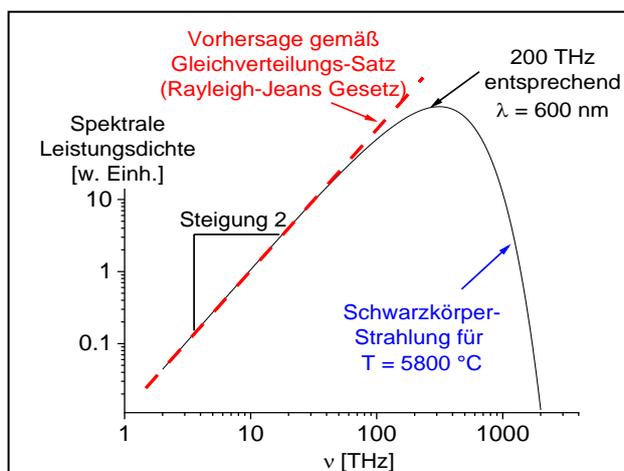


Abb. 2.5

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

²⁸ Wenn Sie im Laufe Ihrer Karriere einen neuen Effekt entdecken sollten, denken Sie beizeiten über einen guten Namen nach. „UV-Katastrophe“ ist ein solcher guter Name. Die „UV-Katastrophe“ ist weithin als eine solche bekannt. Ein „Versagen des Rayleigh-Jeans-Gesetzes bei kleinen Wellenlängen“ hätte diesen Bekanntheitsgrad niemals erreichen können.

²⁹ Dieses „Einfrieren“ von Moden dann, wenn die Energie des betreffenden Quantums größer als $k_B T$ ist, beobachtet man auch bei Molekülschwingungen. Deshalb ist die spezifische Wärme von Molekülgasen oft etwas kleiner, als vom Gleichverteilungssatz vorhergesagt.

- Die Planck'sche Strahlungsformel (graphisch dargestellt in Abb. 2.5) hat nicht die exakt gleiche Form wie die Maxwell-Verteilung. Bei hohen Frequenzen kommt nicht ein Boltzmann-Faktor der Form $\exp(-h\nu/k_B T)$ 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.
- Bei Molekülen war nicht die Rede davon, dass ein „Molekül-Zustand“ mehr als einfach besetzt sein könne. Bei Photonen ist das durchaus der Fall. Die Zahl n in Glg. 2.4 kann größer als 1 sein. Bei Laserlicht ist n sehr viel größer als 1. Genau genommen können auch bei Atomen (und grundsätzlich selbst bei Molekülen) die betreffenden Zustände mehrfach besetzt sein (können sich mehrere Atome im selben Quanten-Zustand befinden). Das tritt aber nur für bestimmte Atome mit ganzzahligem Spin und nur bei extrem tiefen Temperaturen auf. Das Phänomen führt den Namen Bose-Einstein-Kondensation.

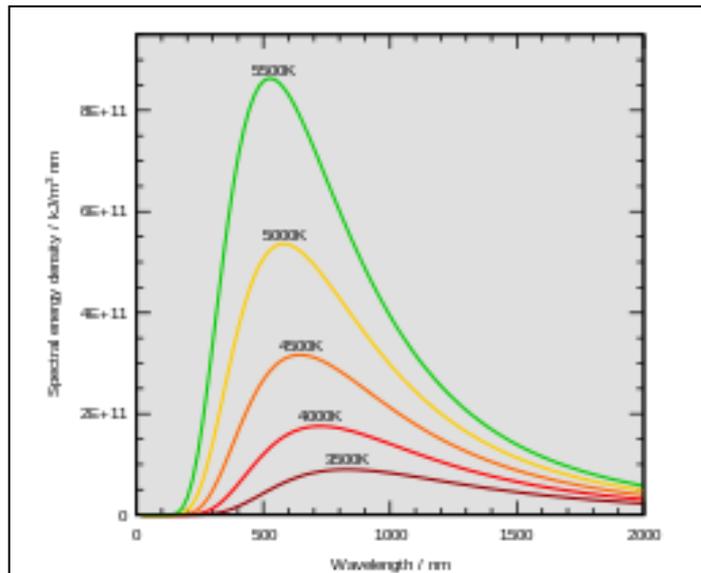


Abb. 2.6 Die Abbildung zeigt das Schwarzkörper-Spektrum für verschiedenen Temperaturen. Das Maximum verschiebt sich für hohe Temperaturen ins Blaue. Dies ist der Inhalt des Wien'schen Verschiebungsgesetzes ($\lambda_{max} \propto 1/T$). Das Integral über die Verteilung (will sagen: die Innere Energie des Photonengases) ist proportional zu T^4 . Dies ist der Inhalt des Stefan-Boltzmann-Gesetzes. Weil auch das Phononengas bei tiefen Temperaturen Planck-verteilt ist, ergibt sich eine spezifische Wärme des Phononengases proportional zu T^3 . Dies ist das Debye-Gesetz.

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.³⁰

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

Zwei abschließende Bemerkungen:

- Es war bisher noch nicht von Interferenz die Rede. Wenn dem Licht in Glg. 2.4 „Teilchen-Eigenschaften“ zugeschrieben wurde, dann beschränkt sich diese Aussage auf die Quantisierung. Licht bleibt eine Welle im dem Sinne, dass Licht zur Interferenz fähig ist. Moleküle sind es übrigens auch.

³⁰ de.wikipedia.org/wiki/Dulong-Petit-Gesetz

- 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 den 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

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

2.3 Der Photo-Effekt

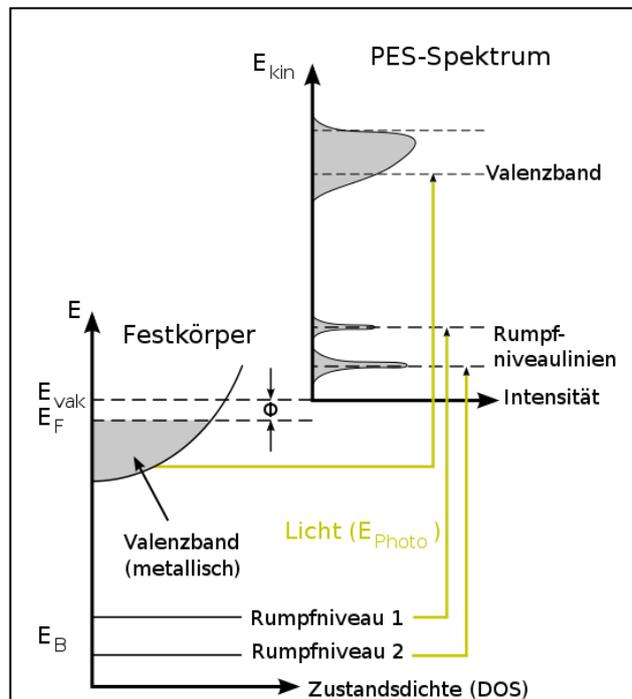
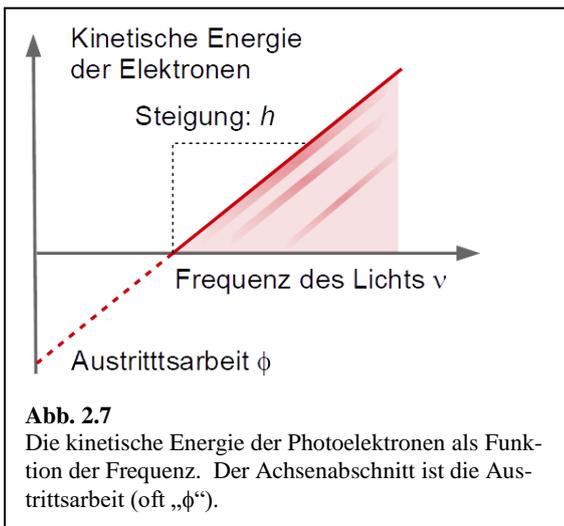
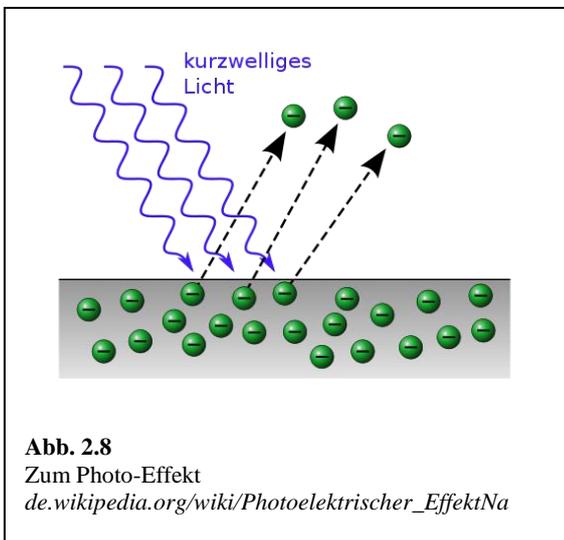


Abb. 2.9
Zu diskreten Zuständen und Bändern. Die Rumpf-Elektronen sind stets lokalisiert und die betreffenden Energien bilden deshalb diskrete Niveaus. Im Bereich der Valenz-Elektronen bewirkt die Delokalisation das Entstehen von Bändern. Die rechte Seite skizziert die Photoelektronen-Spektroskopie.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

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

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

$h\nu$ 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. Die Austrittsarbeit ist bei Metallen oft besonders niedrig. Deshalb wird der Photo-Effekt bisweilen Metallen zugeschrieben. Er tritt aber bei allen Materialien auf.

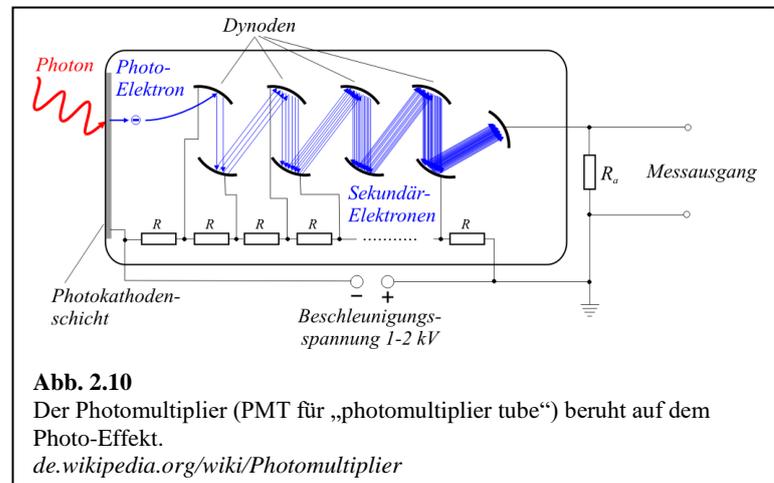
Gemäß Glg. 2.5 werden Elektronen nur dann aus dem Festkörper herausgelöst, wenn die Energie eines *einzelnen* Photons größer als die Austrittsarbeit ist. Infrarot-Licht mit sehr hoher Intensität führt nicht zur Emission von Elektronen,

auch wenn die Energie-Dichte sehr hoch ist. (Nur bei extrem hohen Intensitäten kommt es zur sogenannten Zwei-Photonen-Absorption. Dieser Befund bleibt hier außen vor.) Der Photo-Effekt gilt weithin als ein Beweis für die Quantisierung des Lichts. Genau genommen ist er das aber nicht. Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie hängt auch im Rahmen der klassischen Physik von der Frequenz ab. Man denke nur an alle Resonanz-Phänomene. Dass nur Licht mit einer bestimmten minimalen Frequenz Elektronen aus dem Festkörper austreten lässt, könnte man auch mit einer Frequenzabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie begründen. Man kommt der Sache schon näher, wenn man sich klar macht, dass ein Photomultiplier (Abb. 2.10) entweder klickt oder nicht klickt (oder 2 mal klickt, aber nicht 1.5 mal klickt). Das könnte man für eine Konsequenz der Tatsache halten, dass es ja schließlich keine halben Elektronen gibt. Man kann aber ähnliche Geräte bauen, bei denen die Absorption eines Photons einen kleinen Wärmepuls erzeugt. Das ist mühsam, aber möglich.³¹ Auch dann treten diese Wärmepulse als diskrete Ereignisse auf – wenn man nur genau genug misst.³²

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

2.4 Exkurs: Photoelektronen-Spektroskopie

Die klassische Röntgen-Absorptions-Spektroskopie ist nicht weit verbreitet, weil man dafür eine durchstimmbare Röntgenquelle bräuchte. Das letztere ist grundsätzlich das Synchrotron.³³ Man würde die Probe durchstrahlen und die Transmission messen. Das kann man tun, aber es gibt mit der Photo-Elektronen Spektroskopie (PES) einen billigeren Zugang zu den Energie-Zuständen der Elektronen. Die Photoelektronen Spektroskopie beruht auf dem Photo-Effekt. Man löst mit einem eingestrahlteten Photon Elektronen aus



³¹ wikipedia.org/wiki/EDELWEISS

³² Wir berichten in Abschnitt 17.7, dass eine „Messung“ so in das System eingreift, dass sich das System nach der Messung in einem Eigenzustand befinden. Der Photomultiplier bringt den „Teilchenzahl-Operator“ zur Anwendung und dieser hat als Eigenwerte die natürlichen Zahlen einschließlich der Null.

³³ Man kann auch die Röntgen-Bremsstrahlung verwenden.

dem Material heraus und analysiert deren kinetische Energie. Die Differenz dieser Energie zur Energie des eingestrahnten Photons ist die Summe aus der Austrittsarbeit ϕ und der Bindungsenergie, E_B . E_B ist die Energie-Differenz zwischen dem betreffenden elektronischen Zustand und dem Fermi-Niveau. Man unterscheidet zwischen XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) und UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy). Die UPS spektroskopiert nicht die Rumpf-Elektronen, sondern die Valenz-Elektronen. Die Analyse ist deshalb komplizierter als bei der XPS.

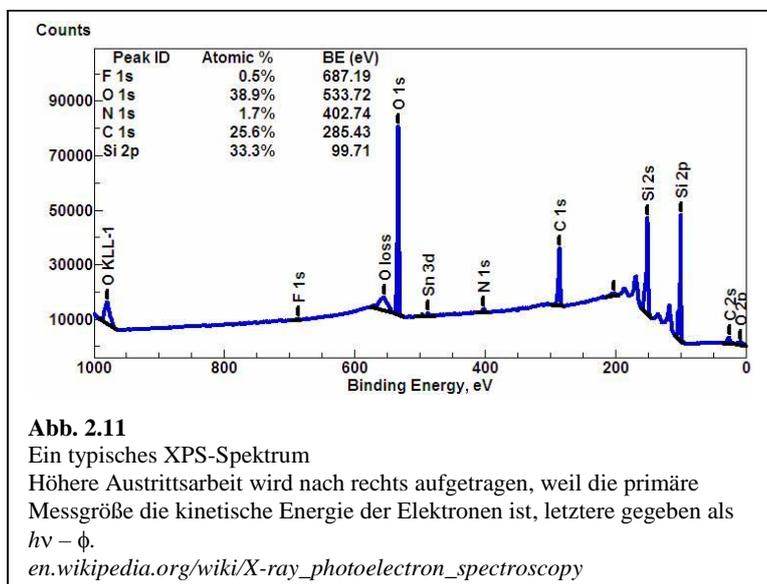


Abb. 2.11

Ein typisches XPS-Spektrum

Höhere Austrittsarbeit wird nach rechts aufgetragen, weil die primäre Messgröße die kinetische Energie der Elektronen ist, letztere gegeben als $h\nu - \phi$.

en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy

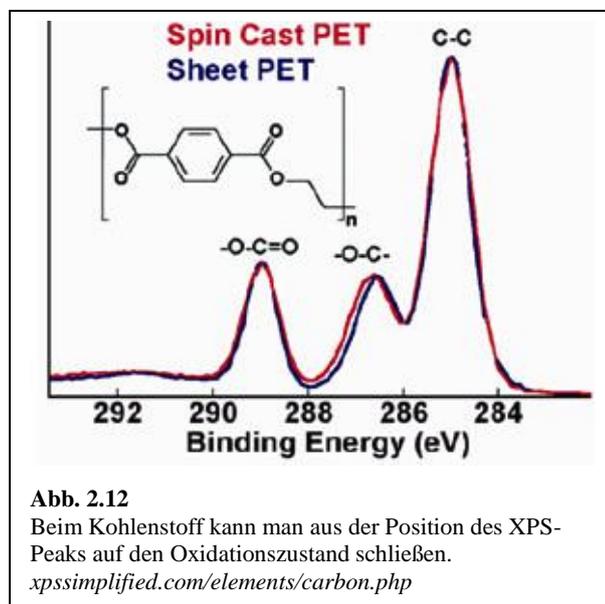


Abb. 2.12

Beim Kohlenstoff kann man aus der Position des XPS-Peaks auf den Oxidationszustand schließen.

xpssimplified.com/elements/carbon.php

Abb. 2.10 zeigt ein typisches XPS-Spektrum. Man sieht die charakteristischen Peaks, welche bestimmten Elementen zugeordnet sind. Der C1s-Peak (hervorgerufen vom 1s-Elektron des Kohlenstoffs) beispielsweise liegt bei 290 eV. Weil Elektronen geladen sind, ist ihre Ausdringtiefe im Bereich einiger Nanometer. Daraus resultiert eine *Oberflächenspezifität* (die aber für die Anwendung oft gar nicht wichtig ist). Weil die Austrittswahrscheinlichkeit vielen schlecht verstandenen Einflüssen unterliegt, ist die quantitative Auswertung von XPS-Spektren in Bezug auf die relative Häufigkeit der Elemente manchmal schwierig.³⁴

Über die Anwesenheit eines Elements hinaus kann man bisweilen Aussagen über dessen Oxidationszustand treffen (Abb. 2.12). Wenn sich in der Nähe eines C-Atoms ein elektronegatives-Atom (z.B. Sauerstoff) befindet, zieht dieses Elektronendichte vom C-Atom ab. Die Elektronen in Molekülen schirmen wechselseitig das elektrische Feld des Kerns ab (Abb. 2.13). Dabei ist die Abschirmung vor allem von innen nach außen aktiv (Abschnitt 10.2). In erster Linie schirmt das 1s-Elektron das Feld am Ort der äußeren Elektronen (hier: der Elektronen in den bindenden sp^3 -Orbitalen) ab. Es gibt aber auch eine Abschirmung in der anderen Richtung. Auch die bindenden Orbitale haben eine kleine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte am Kern und beeinflussen so die Energie des 1s-Elektrons. Wenn ein Nachbar-Atom die Elektronendichte der bindenden Orbitale am Ort des Kohlenstoff-Kerns senkt, steigt die die Austrittsarbeit der C1s Elektronen.

Eine Warnung: Die Summe aus Austrittsarbeit und Bindungsenergie ist nicht immer strikt identisch mit der Energie des betreffenden Elektrons relativ zum Vakuum-Niveau. Das Elektron kann während des Austrittsvorgangs Energie an andere Elektronen abgeben. Diese Energie erscheint dann als Teil der Austrittsarbeit. Es gibt hier *keine* Analogie zum Franck-Condon-Prinzip (Abschnitt 14.1). Die anderen Elektronen sind in ihrer Dynamik nicht langsamer als das austretende Elektron und können deshalb von diesem Elektron

³⁴ Das gilt dann eher nicht, wenn man einen dünnen Film untersucht, aus dem alle Elektronen zu Oberfläche gelangen.

Energie aufnehmen. Man sieht einen solchen Übertrag in Abb. 2.12 links als flaches Maximum. Solche Linien heißen bisweilen „shake-up peaks“.

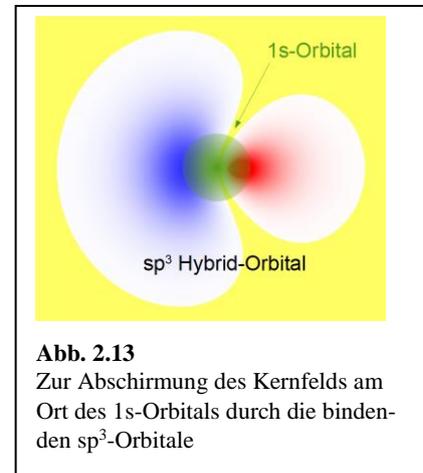
Es seien zwei weitere Kombinationen von Röntgenstrahlen und Elektronenstrahlen genannt:

- Mit dem Photoelektronen Emissions-Mikroskop (PEEM) erzeugt man mittels des Photo-Effekts freie Elektronen und bildet diese mit einer Elektronenoptik³⁵ ab. Man erhält so ein Bild der Oberfläche mit einer Auflösung im Bereich von einigen 10 nm.
- Bisweilen wird mit einem Elektronenstrahl angeregt und Röntgenfluoreszenz zum Erhalt der chemischen Information genutzt. Diese Technik wird mit EDX abgekürzt. Der Elektronenstrahl könnte Teil eines Rasterelektronen-Mikroskops sein.

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

Merke

- Mit Photonen-Energien im Röntgen-Bereich (also mit der XPS) befördert man Rumpf-Elektronen ins Vakuum. Die Energie der Ausgangsorbitale kann man aus der Differenz zwischen $h\nu$ und der kinetischen Energie der emittierten Elektronen erhalten.
- Die XPS detektiert vor allem das Vorhandensein bestimmter Elemente, bisweilen auch deren Oxidations-Zustand.
- Die XPS ist oberflächenspezifisch.
- XPS-Daten sind schwer im Hinblick auf die Elementhäufigkeit zu quantifizieren.



³⁵ Eine „Elektronen-Optik“ ist eine Verteilung von elektrischen Feldern, die auf die Bahnen der Elektronen wie Linsen wirken. Diese Felder refokussieren alle Elektronen mit gleichem Ursprung auf einen Punkt in der Bild-Ebene.

3 Das Bohr'sche Atom-Modell

Im letzten Abschnitt wurde Quantisierung von Wellenfeldern eingeführt. Man könnte voranschreiten und den anderen Teil des Welle-Teilchen-Dualismus aufarbeiten, nämlich die Wellennatur der Elektrons. Wir halten einen Moment inne und besprechen vorher das Bohr-Modell. Im Rahmen des Bohr-Modells ist das Elektron (fälschlicherweise) ein Teilchen auf einer Kreisbahn um den Kern. Es wird nun postuliert, dass der Drehimpuls quantisiert sei. Davon ausgehend kann man eine ganze Reihe Größenordnungen einfach abschätzen. Dessenungeachtet ist das Bohr-Modell natürlich veraltet. Es kann insbesondere die chemische Bindung nicht erklären.

Im dem Vorläufer des Bohr-Modells, dem Rutherford-Modell (etwas deskriptiver: „Planeten-Modell“), umkreisen die Elektronen den Kern. Wir beschränken uns auf Kreisbahnen (lassen also Ellipsen nicht zu). Bohr verlangte, dass der Drehimpuls $|L| = mvr$ quantisiert sein solle mit dem reduzierten Wirkungsquantum \hbar :

Glg. 3.1

$$mvr = n\hbar$$

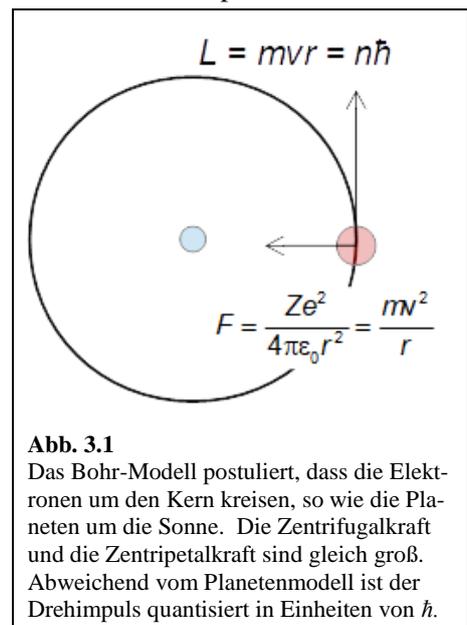
n ist hier eine Quantenzahl. Mit ganzzahligem n folgt aus Glg. 3.1 und den Kraftgesetzen, dass nur bestimmte, diskrete Radien erlaubt sind. Daraus folgt ein Satz von bestimmten, diskreten Energien E_n . Die Differenzen zwischen diesen Energien entsprechen den Frequenzen, die man in den Linienspektren beobachtet ($h\nu_{nm} = E_n - E_m$). Das Bohr-Modell erklärt zunächst, dass es Linienspektren 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 (letzterer das „Ritz'sche Kombinations-Prinzip“, hier nicht vertieft). Bohr konnte zwar mit seinem Modell (im Jahr 1913) das Ritz'sche Kombinations-Prinzip reproduzieren, aber der Hintergrund dieses Modells blieb rätselhaft. Warum sollten nur bestimmte Bahnen erlaubt sein? Dieses Problem wird erst durch die Wellenmechanik gelöst (welche das Bohr-Modell ersetzt). Elektronen sind keine kleinen Planeten auf Kreisbahnen, es sind stehende Wellen. Für stehende Wellen sind nur diskrete Moden erlaubt; das ist bekannt.

Zurück zu Glg. 3.1: Man merkt sich gerne, dass dieses Integral genau dem Drehimpuls multipliziert mit 2π entspricht. Für die Kreisbahn ist der Drehimpuls gegeben als μvr . Beachten Sie: Wir benutzen die reduzierte Masse (statt der Masse des Elektrons, Abschnitt 8.2). Die reduzierte Masse liegt nahe bei der Elektronen-Masse, ist aber nicht strikt identisch mit ihr. Aus dem Bohr-Postulat folgt, dass der Drehimpuls ebenfalls quantisiert ist, und zwar mit dem „reduzierten Wirkungsquantum“ $\hbar = h/(2\pi)$. Auf Komplikationen („Drehimpulsquadrat“ einerseits und „z-Komponente des Drehimpuls“ andererseits) gehen wir in Abschnitt 8.6 ein. Für die Zwecke der folgenden Abschätzungen genügen die Relationen

Glg. 3.2

$$\mu vr = n\hbar$$



und

Glg. 3.3

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

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

Glg. 3.4

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

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

Glg. 3.5

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\mu v^2}{r}$$

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 den Glg. 3.2 und Glg. 3.5. Wenn wir Werte einsetzen, betrachten wir stets den Grundzustand des Wasserstoff-Atoms ($n = 1$, $Z = 1$). Dieser Zustand führt auch den Namen „H1s-Zustand“.

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

Glg. 3.6

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\mu v^2}{r} = \frac{\mu}{r} v \frac{\hbar}{\mu r}$$

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

Glg. 3.7

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

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

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

Auf den Ursprung des Namens geht Abschnitt 11 eingegangen. Ausgehend von dem Namen möchte man die Feinstrukturkonstante einem Randaspekt der Spektroskopie (eben der Feinstruktur) zuordnen. Die

Feinstrukturkonstante ist aber eine der wichtigsten Naturkonstanten überhaupt. α findet sich in Größenabschätzungen aller Art. Der Zahlenwert ist $7.297352566 \cdot 10^{-3}$. Vielfach angegeben ist auch der approximative Wert $\alpha^{-1} \approx 1/137$.³⁶ α ist eine echte Naturkonstante in dem Sinne, dass sie *nicht* von der Wahl des Einheiten-Systems abhängt. \hbar , c , $4\pi\epsilon_0$ und k_B sind keine solchen echten Naturkonstanten. Sie können zu Eins gemacht werden, indem man die Energie, die Sekunde, das Coulomb und das Kelvin durch entsprechende andere Einheiten ersetzt. In den sogenannten „natürlichen Einheiten“ gilt $\hbar = c = 4\pi\epsilon_0 = 1$. 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 Quantenmechanik* beschreiben. Dies wird wichtig sein, wenn wir die Schrödinger-Gleichung herleiten.

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

Glg. 3.10

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\mu v^2}{r} = \frac{\mu}{r} \frac{\hbar^2}{\mu^2 r^2}$$

Der sich ergebende Bahnradius r des H1s-Elektrons ist der Bohr-Radius, genannt a_0 . a_0 ist gegeben als³⁷

Glg. 3.11

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

Die Ausdehnung von Molekülen entspricht einigen Bohr-Radien. Natürlich sind Moleküle größer als das Wasserstoff-Atom, aber sie sind nicht um viele Dekaden größer. Der Zahlenwert des Bohr-Radius ist $a_0 = 0.52 \text{ \AA}$. 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 Einheit \AA statt dem Nanometer verwendet. Deshalb ist das Angstrom in diesem Zusammenhang akzeptiert, obwohl es streng genommen nicht zu den SI-Einheiten gehört.

Die Umlaufzeit T ist

Glg. 3.12

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

Einsetzen der Werte führt zu $T = 0.15 \cdot 10^{-16} \text{ s} = 0.15 \text{ Femtosekunden (fs)}$. Eine Komplikation (mit Vorgriff): Im Rahmen der Wellenmechanik ist eine Frequenz für ein Orbital nicht eindeutig definiert, weil der Ursprung der Energie-Skala beliebig ist. Nur Differenzen zwischen Frequenzen sind messbar. Genaugenommen darf man also die „Femtosekunden-Zeitskala“ nicht mit der Zeit für einen Umlauf des Elektrons um den Kern gleichsetzen. Korrekt ist: Die Femtosekunden-Zeitskala ist die Zeitskala der Differenzen zwischen

³⁶ Man hat seinerzeit vermutet, die Zahl 137 im Nenner (genauer: die Zahl 137.036) habe einen tieferen Sinn. Das ist aber nicht der Fall.

³⁷ Auch hinter dem Bohr-Radius verbirgt sich eine „echte“ Naturkonstante, nämlich die Masse des Elektrons (und – weil die reduzierte Masse eingeht – auch die Masse des Protons). In „natürlichen Einheiten“ ($\hbar = c = 4\pi\epsilon_0 = 1$) wird der Bohr-Radius *nicht* zu eins.

verschiedenen Umlaufzeiten. Allgemeiner kann man sagen: *Die Femtosekunden-Zeitskala ist die Zeitskala von elektronische Prozessen (Absorption und Emission von Licht, Tunneln).* Elektronische Prozesse sind „schnell“, wobei mit „schnell“ Zeiten in der Größenordnung von Femtosekunden gemeint sind. Glücklicherweise kann man so schnelle Prozesse mit ultrakurzen Lichtpulsen (welche ebenfalls eine Dauer von nur wenigen Femtosekunden haben können, zur „Pump-Probe-Spektroskopie“ s. Abb. 3.2) untersuchen.

Wir formen Glg. 3.12 noch einmal um zu

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

Glg. 3.13

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

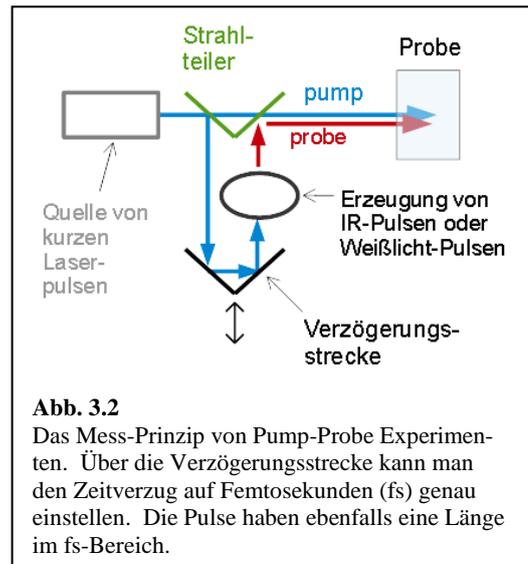
Für die Energien findet man den Wert

Glg. 3.14

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

Der Vorfaktor $1/n^2$ bestätigt die Lage der Energien gemäß Ritz'schem Kombinations-Prinzip.³⁸ Diese Energie ist die Summe aus kinetischer und potentieller Energie. Die Energie zu $n = 1$ ist nicht nur von der Größenordnung der Ionisations-Energie des Wasserstoff-Atoms, diese Energie *ist* die Ionisations-Energie. (Es gibt kleine Korrekturen, welche vom Kern-Spin, von relativistischen Effekten und von Effekten der Quantenelektrodynamik herrühren.) Einsetzen von Werten führt zu einer Ionisations-Energie von $2.18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, entsprechend 13.6 eV , $109\,737 \text{ cm}^{-1}$, oder 91 nm .³⁹ Die Ionisations-Energie ist viel größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur. Diese ist $k_B T = k_B \cdot 298 \text{ K} = 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$, entsprechend $1/40 \text{ eV}$. *Atome und Moleküle befinden deshalb sich in der Regel im elektronischen Grundzustand.*

Eine zweite Herleitung der Energie des H1s Zustands ist instruktiv. Sie nimmt ihren Ausgang vom Virial-Satz. Der Virial-Satz besagt, dass für ein Ensemble von Körpern, zwischen denen ein Potential von der Form $-1/r$ wirkt, die mittlere kinetischen Energie halb so groß ist wie die mittlere negative potentielle Energie ($\langle E_{kin} \rangle = -1/2 \langle V \rangle$).⁴⁰ Proton und Elektron sind ein solches Ensemble. Nachdem die Gesamt-Energie die Summe aus kinetischer und potentieller Energie ist, ergibt sich $E = -1/2 e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0)$.



³⁸ Das Ritz'sche Kombinationsprinzip weist den Absorptionslinien des atomaren Wasserstoffs die Wellenzahlen $R_H(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$ zu. $R_H = 109\,737\,316 \text{ cm}^{-1}$ ist die Rydberg-Konstante, n ist die Quantenzahl der betreffenden Schale.

³⁹ 1 Elektronenvolt (eV) entspricht $1.602 \cdot 10^{-19}$ Joule. Man konvertiert von Energie zu Wellenzahlen durch Division mit hc (Abschnitt 12). 10^5 cm^{-1} entsprechen $1.99 \cdot 10^{-18} \text{ J}$.

⁴⁰ Der Virial-Satz findet auch auf gravitierende Systeme Anwendung und bewirkt, dass Sterne und Molekülwolken sich unter Abstrahlung von Energie an den kalten Nachthimmel aufheizen. Er ist Voraussetzung für das Entstehen von lokaler Negentropie im Universum.

Warum heißt α „Feinstrukturkonstante“?⁴¹ In der Atomspektroskopie führt die Spin-Bahn-Kopplung zu einer kleinen Aufspaltung von bestimmten Spektral-Linien (Abschnitt 11). Diese Aufspaltung ist um etwa einen Faktor α kleiner als die typischen Abstände zwischen den übrigen Linien, deshalb der Name „Feinstruktur“. Die Feinstruktur beruht auf einer magnetischen Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern. Magnetischen Wechselwirkungen sind um etwa einen Faktor α (manchmal auch α^2) schwächer als die elektrischen Wechselwirkungen. Siehe dazu Abschnitt 18.2.

Eine Randbemerkung: In der Spektroskopie hat man es bisweilen mit der elektronischen Polarisierbarkeit α_P zu tun. Die Einheiten von α_P werden einfacher, wenn man durch $4\pi\epsilon_0$ teilt. Dann erhält man ein Volumen, dessen Größe ungefähr dem Atomvolumen entspricht. Dies wird in Abschnitt 18.1 mit dem Bohr-Modell begründet. Bisweilen wird mit N_A multipliziert. Dann erhält man das sogenannte „Polarisationsvolumen“. Es wird meist in Einheiten von cm^3 angegeben und entspricht in etwa (nur in etwa, der Unterschied ist bedeutsam) dem Molvolumen.

Merke:

- Das Bohr’sche Atom-Modell ist zwar veraltet, aber nützlich für die Abschätzung von Größenordnungen.
- Der Drehimpuls ist quantisiert in Einheiten von \hbar .
- Elektronen in Molekülen bewegen sich langsamer als das Licht.
- Die Feinstruktur-Konstante ($\alpha \approx 1/137$) bestimmt eine Vielzahl von relativen Größenverhältnissen.
- Der Bohr-Radius ist 0.52 \AA .
- Elektronische Prozesse laufen auf der Femtosekunden-Zeitskala ab.
- Elektronische Energien und Energie-Differenzen sind meist wesentlich größer als $k_B T$ bei 298 K. Atome und Moleküle liegen meist im elektronischen Grundzustand vor.

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,⁴² aber das ist ein Missverständnis. Alle Zahlen sind gedankliche Hilfsmittel, die es uns erlauben unsere Umwelt zu strukturieren und zukünftige Entwicklungen zu antizipieren. Die Wurzel aus -1 ist ein solches Hilfsmittel genauso wie die 1 selber. Für bestimmte Rechnungen sind komplexe Zahlen besonders effizient:

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

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

⁴¹ Bisweilen auch: „Sommerfeld’sche Feinstruktur-Konstante“

⁴² Siehe z.B. Robert Musil: *Die Verwirrungen des Zöglings Törleß*, Wiener Verlag 1906.

Die Vorstellung, imaginäre Zahlen seien weniger reell als reelle Zahlen, ist insofern nicht völlig abwegig auch im Kontext der QM, als „Messungen“ zu reellen Ergebnissen führen (siehe das Ende von Abschnitt 5.1).

Glg. 4.1

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

f_0 ist eine reell-wertige Amplitude, φ ist eine Phase. Gemäß einem der Additionstheoreme aus der Trigonometrie⁴³ kann man umformen zu

Glg. 4.2

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

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

Glg. 4.3

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

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

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 Imaginärteil einer einzigen komplexen Funktion. Betrag und Phase werden zu einer einzigen komplexen Amplitude. Es gibt noch einen weiteren Vorteil: Die Zeitableitung von $\exp(i\omega t)$ ist gegeben als $i\omega \exp(i\omega t)$. Zum Vergleich: die Zeitableitung des $\cos(\omega t)$ ist $-\omega \sin(\omega t)$. Das erstere ist viel bequemer. Natürlich kann man auch mit Sinus und Cosinus rechnen. Ganz allgemein: Viele Rechnungen, die im Komplexen kompakt aussehen, kann man – mit höherem Aufwand – auch mit reellen Zahlen durchführen.⁴⁴

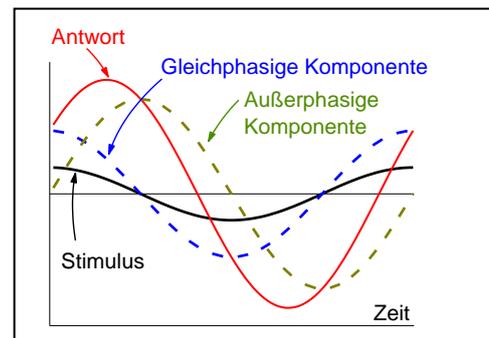


Abb. 4.1

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.

⁴³ $\cos(\alpha + \beta) = \cos(\alpha)\cos(\beta) - \sin(\alpha)\sin(\beta)$

⁴⁴ An dieser Stelle gibt es einen Unterschied zwischen der Akustik und der Quantenmechanik. Die Akustik könnte man auch durchgängig mit reellen Variablen formulieren. Das wäre umständlich – aber möglich. In der Quantenmechanik kommt der seltsame Umstand ins Spiel, dass die Phase einer komplexen Wellenfunktion nicht messbar ist. Nur Phasendifferenzen sind messbar, denn nur diese führen zur Interferenz. Nach absoluten Phasen darf man genauso wenig fragen, wie man fragen darf, ob Schrödingers Katze noch lebt.

In der Quantenmechanik ist die Polardarstellung von ψ viel günstiger als die kartesische Darstellung (mit Re und Im),

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.

Zwei Bemerkungen zu Konventionen:

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

4.2 Wellenpakete und Interferenz

Alle Objekte, die den Chemiker interessieren könnten, sind Wellen. Wir besprechen im Folgenden vor allem Elektronen, aber auch Atome und sogar Moleküle bilden solche „Materie-Wellen“. Selbst makroskopische Objekte bilden Materie-Wellen. Allerdings ist deren Wellenlänge so kurz, dass ihre Wellennatur nicht evident wird. Die Wellennatur eines Objekts wird auch dann nicht evident, wenn aufgrund vielfacher Wechselwirkungen die Kohärenzlänge klein wird. Siehe dazu Abb. 4.4 und Abb. 17.7. In der makroskopischen Welt sind in der Regel sowohl die Wellenlänge, als auch die Kohärenzlänge unmessbar klein. (Die wenigen Ausnahmen sind die „makroskopischen Quantenobjekte“, letztere oft supraleitend.)

Die Wellennatur wird immer dann evident, wenn es zur *Interferenz* kommt.⁴⁵ 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 Röntgenbeugung kannte. Die Elektronenbeugung ist noch heute in Gebrauch. Sie ist die Methode der Wahl, wenn man sich für den Ordnungszustand der Probe *an der Oberfläche* interessiert. Die Methode führt den Namen LEED (für low energy electron diffraction). Weil Elektronen geladene Partikel sind, dringen sie nur wenige Nanometer tief in die Probe ein und das Diffraktogramm wird von den oberflächennahen Lagen erzeugt (Abb. 4.3).⁴⁶

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-

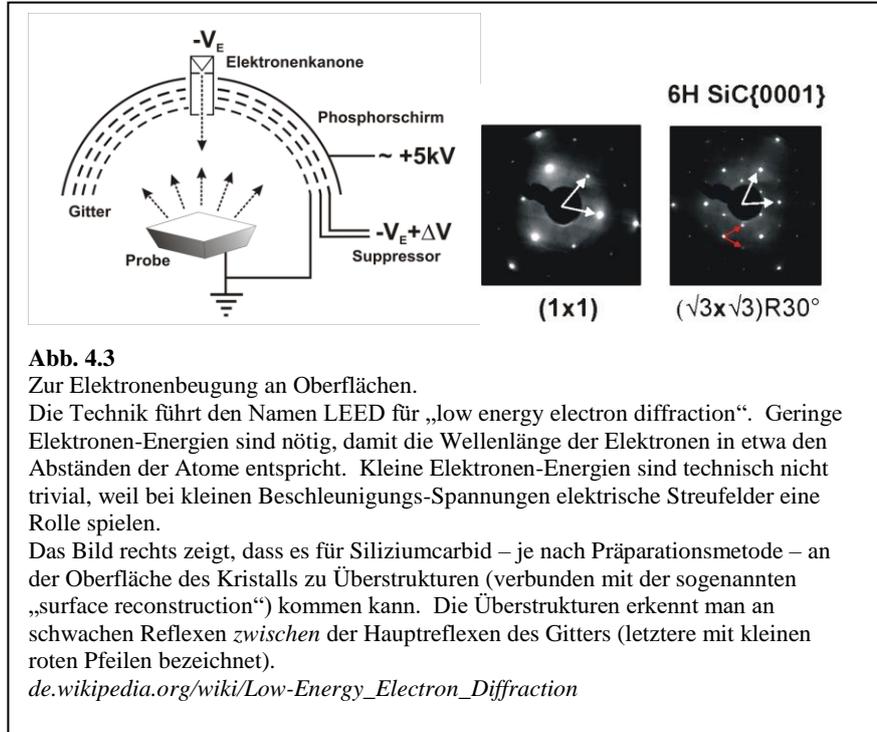
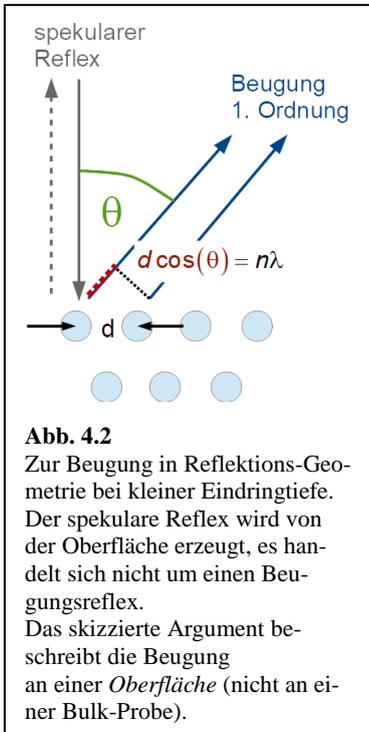
weil man die eine Größe, welche unbestimmt ist, stets im Blick hat. Man schreibt $\psi = |\psi| \exp(i\varphi)$ und weiß, dass es mit φ ein Problem gibt. Wenn man schreibt $\psi = |\psi| \cos(\varphi) + i|\psi| \sin(\varphi)$ und sich auf die reelle Größe zurückzieht (will sagen: den Imaginärteil nicht betrachtet), läuft man in die Irre. Die Funktion $|\psi| \cos(\varphi + \pi/2) + i|\psi| \sin(\varphi + \pi/2) = |\psi| \sin(\varphi) - i|\psi| \cos(\varphi)$ ist von der Funktion $\psi = |\psi| \cos(\varphi) + i|\psi| \sin(\varphi)$ experimentell nicht zu unterscheiden. Die unbestimmte Phase kann auch in Polardarstellung Kopfschmerzen bereiten, aber wenn man in der kartesischen Darstellung den Imaginärteil ignoriert, kann man die Quantenmechanik nicht mehr konsistent formulieren.

⁴⁵ Wenn zwei Jäger mit zwei Schrotflinten auf einen Hasen schießen, sieht es für den Hasen schlecht aus. Wenn die Jäger stattdessen zwei Laser verwenden – und wenn die beiden Laser kohärent zueinander sind und wenn weiterhin der Öffnungswinkel zwischen beiden Strahlen klein genug ist – kann sich der Hase Hoffnung auf ein Minimum des Interferenzmusters machen.

In diesem Beispiel gelten die Schrotpartikel als klassische Teilchen. Im Prinzip sind natürlich auch die Schrotpartikel Wellen. Im Prinzip könnte man auch Schrotpartikel zur Interferenz bringen.

⁴⁶ 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 sogar noch deutlich kleiner).

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 Raumabhängigkeit 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 gegeben durch

Glg. 4.6

$$\psi(x, t) \propto A \exp(-i(\omega t \pm kx))$$

$k = 2\pi/\lambda$ ist die Wellenzahl, $\omega = 2\pi\nu$ ist die (Kreis-)Frequenz. A ist eine Amplitude. Das Problem mit ebenen Wellen ist ihre unendliche Ausdehnung.⁴⁷ Unendlich ausgedehnte ebene Wellen sind ein etwas undankbares Thema, weil sie einerseits oft den Ausgangspunkt der Diskussion darstellen, andererseits aber nicht zu den erlaubten Wellenfunktionen der QM gehören.⁴⁸ Man kann sich helfen, indem man „nahezu ebene Wellen“ betrachtet. Dies sind entweder stehende Wellen mit einer Begrenzung (wie z.B. einem Spiegel) oder Wellenpakete, dargestellt in Abb. 4.4B.⁴⁹ Wichtig ist, dass die Welle nicht unendlich ausgedehnt ist. Ein Wellenpaket hat eine „Einhüllende“, die langsam variiert und im Unendlichen zu null abfällt. „Unendlich“ heißt

⁴⁷ Wenn man versucht, ebene Wellen am Rand abzuschneiden, erhält man Reflexionen. Diese zu vermeiden, ist so kompliziert, dass man mit den weiter unten beschriebenen Wellenpaketen besser bedient ist.

⁴⁸ Die Energie in einem Photon ist quantisiert, also endlich. Sie errechnet sich als $\int \epsilon E^2 dV$. Wenn die Welle unendlich ausgedehnt ist, divergiert das Integral.

⁴⁹ Etwas technisch ausgedrückt: Die Wellenpakete sind normierbar, und das muss auch so sein. Die unendlichen ebenen Wellen sind es nicht.

in 1D $x = \pm\infty$. In drei Dimensionen begrenzt die Einhüllende die Welle auch zu den Seiten hin. Wir wählen als Einhüllende die Wurzel einer Gauß-Funktion. In 1D ist zum Zeitpunkt $t = 0$ die Welle dann beschrieben durch die Funktion

Glg. 4.7

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

(Beachten Sie die 4 im Nenner. Die Gauß-Funktion hat eine 2 im Nenner.) Wir beschränken uns auf den Zeitpunkt $t = 0$, weil die Gestalt der Einhüllenden ihrerseits zeitlich veränderlich ist, falls 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 hinter Glg. 4.9 ein.

Einige Randbemerkungen:

- Propagierende Wellenpakete sind keine stehenden Wellen (keine Orbitale).
- Wellenpakete beschreiben freie Teilchen (Abschnitt 4.9). An dieser Stelle sind Orbitale zunächst wichtiger als die freien Teilchen.
- Für das nahezu klassische Teilchen ist die Einhüllende schmal und die Wellenlänge sehr klein.
- Propagierenden Wellenpaketen haben zwei verschiedene Geschwindigkeiten für die Einhüllende einerseits (die „Gruppengeschwindigkeit“) und für die Bäuche und Knoten andererseits (die „Phasengeschwindigkeit“).⁵⁰ Die Konsequenzen dieser Situation lassen wir außen vor.

Für die räumliche Beschränkung der Welle durch die Einhüllende müssen wir einen Preis bezahlen. Wenn wir das Wellenpaket Fourier-transformieren, erhalten wir nicht mehr eine δ -Funktion bei k , sondern eine Verteilung mit endlicher Breite um den Wert k herum.⁵¹ 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.⁵² Für viele Rechnungen darf man aber diese kleine Unschärfe in k ignorieren.

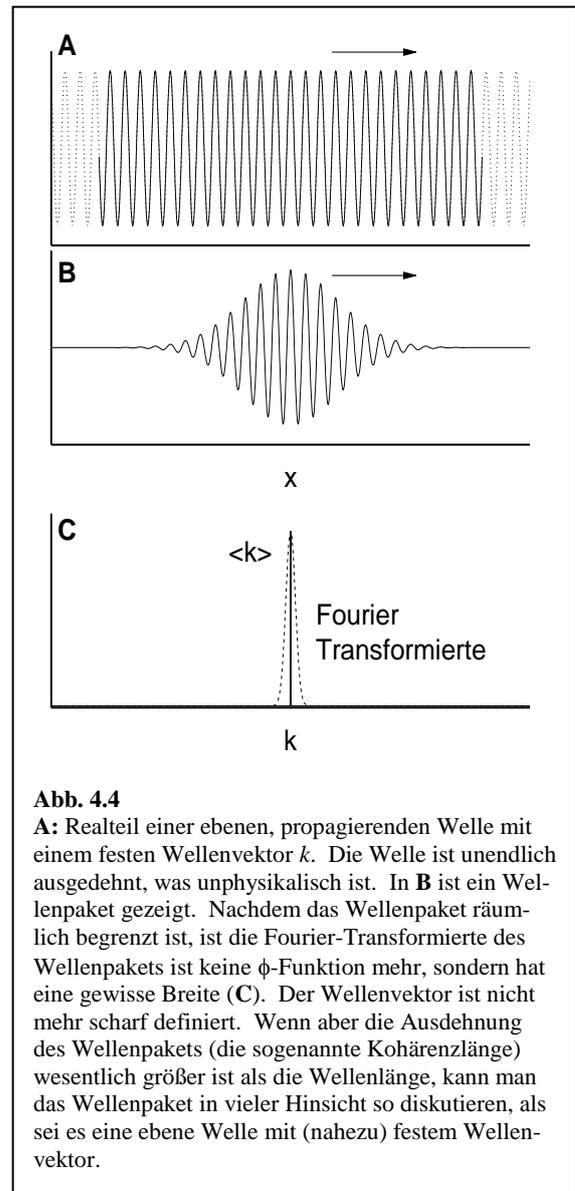


Abb. 4.4

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

⁵⁰ Siehe die Animation in de.wikipedia.org/wiki/Gruppengeschwindigkeit

⁵¹ Die Diracsche δ -Funktion beschreibt einen einzelnen, sehr scharfen Peak.

⁵² Dieser Sachverhalt hängt eng zusammen mit der „Unschärfe-Relation“, die wir hier ohne Beweise am Rand erwähnen. Die Unschärfe-Relation besagt $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$. Δp und Δx sind die Standardabweichungen von Messungen. Δp hängt wegen $p = \hbar k$ (Glg. 4.10) mit der Breite des Peaks im Fourier-Raum zusammen. Die genaue Begründung der Unschärfe Relation enthält einige algebraische Komplikationen, denen wir hier ausweichen. Auch unabhängig von der QM gilt, dass aus einem schmalen Peak nach Fourier-Transformation ein breiter Peak wird und umgekehrt. Es gibt auch eine Energie-Zeit-Unschärfe-Relation, welche in die Form $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ gefasst wird. ΔE ist dabei die

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

Glg. 4.8

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

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

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = 1$$

Man sagt auch: „Die Wellenfunktion muss normiert sein.“ Dies ist einer der Gründe dafür, dass ebene Wellen im engeren Sinne als Wellenfunktionen nicht zugelassen sind. Für diese divergiert das 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.

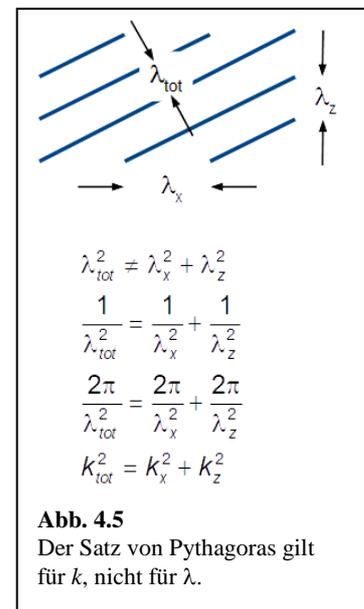
Für die ebene Welle definieren wir den Impuls p als

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

Glg. 4.10

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

Glg. 4.9



Energie-Unschärfe eines angeregten Zustands, Δt ist dessen Lebensdauer. Je schneller ein angeregter Zustand zerfällt, desto breiter ist die betreffende Linie.

Für die Energie gilt

Glg. 4.11

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

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

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

Merke

- Die Konstituenten der Materie werden durch *Wellenfunktionen* ψ beschrieben.
- Für *einzelne Partikel* ist $\psi(r,t)$ eine (meist komplex-wertige) Funktion von Ort und Zeit. (Spin bleibe einstweilen außen vor.)
- Mit „ebenen Wellen“ sind in der Regel *Wellenpakete* mit großer Kohärenzlänge gemeint.
- Die *Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte* ist das Betragsquadrat der Wellenfunktion.
- Wellenfunktionen müssen *normiert* sein.
- Wenn die Kohärenzlänge groß genug ist, kann man über Relationen $p = \hbar k$ und $E = \hbar\omega$ den Photonen einen Impuls und eine Energie zuweisen.

4.3 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 als⁵³

Glg. 4.12

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

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

⁵³ Wenn in Glg. 4.12 geschrieben wird „ $\partial/\partial t$ “, dann ist ein Vorverständnis bezüglich der anderen konstant gehaltenen Variablen impliziert (nämlich, x , möglicherweise auch y und z). Es liegt hier ein Unterschied vor zu bestimmten partiellen Ableitungen in der Thermodynamik, bei denen ein solches Vorverständnis *nicht* voraussetzt ist. Ein Beispiel sind die Maxwell-Relationen. Eine von ihnen ist $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V$. Rein formal ist auch die letztere Gleichung eine partielle Differentialgleichung. Man sucht aber eher selten mit einem PDE-Solver nach einer Lösung für die Funktionen p und T als Funktionen von V und S . Man verarbeitet normalerweise die Gleichung analytisch weiter und gewinnt ein gewisses Verständnis. Das ist bei der Wellengleichung anders. Die Wellengleichung selbst enthält das zentrale Verständnis; gesucht ist eine Lösung $u(x,t)$. Diese Lösung kann man analytisch oder numerisch errechnen; man mag sie auch erfolgreich erraten. Bei dem Verfahren zur Lösung ist man frei.

Wir machen den Ansatz⁵⁴

Glg. 4.13

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

Falls die Probe gelingt, ist dieser Ansatz eine Lösung. Die Probe zeigt, dass Glg. 4.13 die Wellengleichung dann löst, wenn gilt

Glg. 4.14

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

Diese Beziehung bezeichnet man auch als *Dispersionsrelation* (Abschnitt 4.4).

Wir erweitern die Wellengleichung kurz um einen Quellterm

Glg. 4.15

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

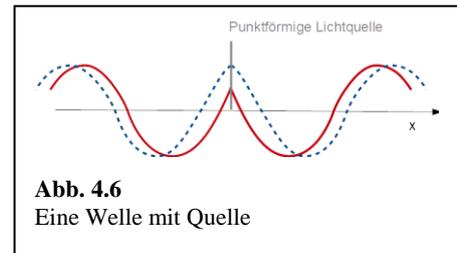


Abb. 4.6
Eine Welle mit Quelle

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.

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

Glg. 4.16

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

Die Überlagerung in Glg. 4.16 ist insofern interessant, als es separate Raum- und Zeitanteile gibt. Weiterhin ist der Zeitanteil von der Form $\exp(-i\omega t)$. Es handelt sich um eine *stehende* Welle. Solche Lösungen werden auch *Moden* genannt.

Es kommt vor, dass die Lösung *Randbedingungen* unterliegt. Z.B. könnte es sein, dass die Schwingungsamplitude am Rand null sein muss. Wie schon in Abschnitt 2.2 diskutiert, gibt es dann nur diskrete Wellenzahlen k_m und in der Folge auch nur diskrete Werte für die Frequenzen der Lösungen. Diese Situation ist typisch für die sogenannten *Randwertprobleme*. Das diskrete Spektrum von Schwingungsfrequenzen stehender Wellen ist aus der klassischen Mechanik gut bekannt. Wir werden diesen Sachverhalt bald in die QM

⁵⁴ Will sagen: Wir raten geschickt und beweisen durch die Probe, dass wir korrekt geraten haben. Damit ist das Problem auch ohne formale Integration gelöst.

übertragen. An dieser Stelle ist wesentlich, dass Elektronen Wellen sind und dass es eine Randbedingung gibt. Die Quantisierung („keine halben Elektronen“) spielt eine untergeordnete Rolle.

4.4 Motivation der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

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

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

Glg. 4.17

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

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

Glg. 4.18

Wir teilen formal durch ψ :

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

Glg. 4.19

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

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

Glg. 4.20

Dies ist die Energie-Impuls-Relation für nicht-relativistische Elektronen. Übungsaufgabe: Zeigen Sie, dass sich aus der Wellengleichung die Relation $E = cp$ ergibt. Das letztere ist die Energie-Impuls-Relation für Photonen (und für relativistische Elektronen).⁵⁵

Wir erweitern Glg. 4.17 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

⁵⁵ Wer Freude an solchen Rechnungen hat, mag sich davon überzeugen, dass die Relation $E = \frac{1}{2}mv^2$ aus dem nicht-relativistischen Grenzfall der Relation $E = (c^2p^2 + m^2c^4)^{1/2}$ resultiert. Vergleiche zu dieser allgemeinen Formel auch die Fußnote 20. Nehme an, dass $c^2p^2 \ll m^2c^4$, ziehe mc^2 aus der Wurzel heraus und Taylor-entwicke die übriggebliebene Wurzel nach der kleinen Größe c^2p^2/m^2c^4 . Benutze $(1 + \varepsilon)^{1/2} \approx 1 + \varepsilon/2$ für $\varepsilon \ll 1$.

Wenn man die Taylor-Entwicklung nach dem Term $\varepsilon/2$ abbricht, findet man das bekannte nicht-relativistische Ergebnis. Man kann noch weitere Terme mitnehmen. Diese „relativistischen Korrekturen“ sind nötig bei der Behandlung schwerer Elemente, deren innere Elektronen eben doch nahezu so schnell sind wie das Licht.

das Zeichen Δ verwendet, was aber den Nachteil hat, dass mit Δ in anderem Kontext oft eine Differenz zweier Größen gemeint ist.

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

Partielle Differentialgleichungen heißen auf Englisch PDE (partial differential equation) und die Programme, die sie lösen, heißen PDE-Solver. Gute PDE-Solver gibt es überall. Wenn Sie eine Gelegenheit finden, spielen sie ein wenig mit den betreffenden Software Paketen (COMSOL, FEniCS, in Grenzen auch Mathematica und Matlab). Insbesondere ist es kein großes Problem, die Ein-Teilchen Schrödinger-Gleichung numerisch zu lösen, wenn das Potential im Rahmen dessen bleibt, was man realistischer Weise erwarten kann. Verwechseln sie nicht diese einfachen PDEs mit theoretischer Chemie. In der theoretischen Chemie muss man Mehr-Teilchen-Probleme lösen. Auch dazu gibt es heute hervorragende Programme.⁵⁶ Aber: Bei diesen Programmen sollte man sich von einer benutzerfreundlichen Oberfläche nicht täuschen lassen. Hinter diesen Oberflächen liegen anspruchsvolle mathematische Algorithmen und weiterhin auch Approximationen, über deren Gültigkeit man sich Gedanken machen muss.

Merke

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

4.5 Zeitunabhängige Schrödinger Gleichung

Der Name „zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung“ suggeriert, dass es auch eine zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung gebe, und diese gibt es in der Tat. Rein formal ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung der zeitabhängigen recht ähnlich. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ist aber weitaus bedeutender als die zeitabhängige. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung führt uns zu den Orbitalen und ist deshalb die wichtigste Gleichung in der Chemie überhaupt. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung braucht man vor allem für Streu-Prozesse und für die Absorption von Licht. Selbst für chemische Reaktionen findet sie oft keine Anwendung, weil die Atomkerne sich langsamer bewegen als die Elektronen (Abschnitt 14.1). Übergangszustände von Reaktionen behandelt man deshalb oft so, als sei die Situation quasi-statisch.

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

⁵⁶Leistungsfähige Software darf als ein Paradigmen-Wechsel in der Praxis des Wissenschaftlers gelten. Die Software nimmt uns viel harte Arbeit ab. Wir müssen die Begriffe und Annahmen kennen; wir müssen die Ergebnisse interpretieren.

Moden („Orbitale“) spielen auch in der Chemie eine herausragende Rolle. Wenn wir eine Funktion der Gestalt $\psi(r) \exp(-i\omega t)$ in Glg. 4.17 einsetzen, finden wir

Glg. 4.21

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

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

Glg. 4.22

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

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

Glg. 4.23

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

Nochmals: Diese Gleichung ist nicht für alle Funktionen erfüllt. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (Glg. 4.17) 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 Funktion erfüllen die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung.* Nur für spezielle Wellenfunktion (nur für die Orbitale) ist der Raumanteil zeitlich konstant und der Zeitanteil gegeben als $\exp(-i\omega t)$. In der Mathematik heißen die Lösungen zu $\hat{H}\psi = E\psi$ *Eigenfunktionen*. In der Chemie heißen sie (für die Ein-Teilchen-Situation) „Orbitale“. E ist der *Eigenwert* zu der betreffenden Funktion und zum Operator \hat{H} . Glg. 4.23 ist eine *Eigenwert-Gleichung*.⁵⁷

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

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

Merke

- Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lautet $\hat{H}\psi = E\psi$.
- Die (zeitunabhängige) Schrödinger-Gleichung ist eine Eigenwert-Gleichung. Die betreffenden Funktionen sind die Eigenfunktionen (*Orbitale*).⁵⁸ E ist der Energie-Eigenwert. Die Orbitale zu finden, ist eine zentrale Aufgabe der Computer-Chemie.

⁵⁷ Wir greifen an dieser Stelle vor zu der Frage, was die Energie eines Elektrons sei, welches sich *nicht* in einem Eigenzustand zum Hamilton-Operator befindet. Für ein solches Elektron hat eine Messung der Energie nicht immer das gleiche Ergebnis. Die Messergebnisse bilden eine Verteilung. Der Mittelwert dieser Verteilung ist $\int \psi^* H \psi dV$ (in Bracket-Schreibweise: $\langle \psi | H | \psi \rangle$). Dies ist der *Erwartungswert*. Erwartungswerte gibt es auch für alle anderen Messgrößen.

⁵⁸ Die Orbitale sind die Eigenfunktionen der *Ein-Teilchen*-Wellenfunktionen. Die Eigenzustände von Mehr-Teilchen-Systemen heißen nicht Orbital.

4.6 Teilchen im Kasten, Delokalisations-Energie

Wir schreiten an dieser Stelle forsich voran und wenden die Schrödinger-Gleichung auf ein besonders einfaches Potential an, nämlich das Kastenpotential. Wir betrachten zunächst eine unendlich hohe Wand. Das Potential hat dann den Wert null innerhalb des Kastens (der Länge L) und den Wert ∞ außerhalb (Abb. 4.7). Wie sich zeigen wird, sind die Lösungen der Schrödinger-Gleichung *stehende Wellen* wie bei der schwingenden Saite auch. Wir betrachten zunächst das Kasten-Innere. Dort ist $V(x) = 0$. Wir versuchen unser Glück mit dem Ansatz⁵⁹

Glg. 4.24

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

Einsetzen in Glg. 4.22 zeigt, dass diese Funktion die Schrödinger-Gleichung löst, falls die beiden Parameter ω und k verknüpft sind durch die Relation

Glg. 4.25

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

Gemäß Glg. 4.25 haben wir zu gegebener Energie $E = \hbar\omega$ zwei verschiedene Werte für k zur Verfügung, nämlich

Glg. 4.26

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

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

Glg. 4.27

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

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

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

Die Randbedingung aus Glg. 4.27 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 als⁶⁰

⁵⁹ 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.

⁶⁰ Siehe die Euler-Relation, Abschnitt 4.1.

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

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

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

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

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

Diese Funktionen heißen auch *Zustände*. Statt ψ_n nennt man die Zustände auch $|n\rangle$. Diese Schreibweise wird nachfolgend zu Glg. 18.28 erklärt. Nachdem nur diskrete Werte für den Wellenvektor zugelassen sind, gilt das gleiche auch für die Energie. Aus Glg. 4.25 folgern wir

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

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

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

Die Existenz diskreter Energie-Niveaus wird oft als ein Ausdruck der Quantisierung aufgefasst. Aus den diskreten Energie-Niveaus folgen die diskreten Absorptions- und Emissionslinien in der Spektroskopie und diese haben seinerzeit bei der Entwicklung der QM eine große Rolle gespielt. Beachten Sie aber, dass man diskrete Resonanzfrequenzen durchaus auch aus der klassischen Physik kennt. Wir haben den Fall der

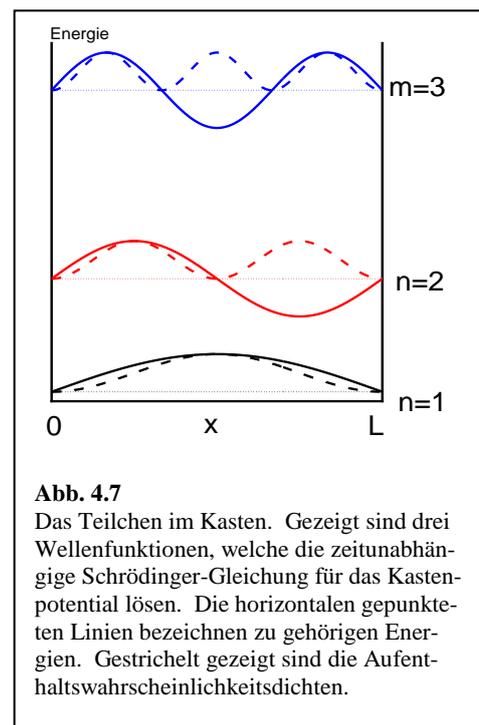


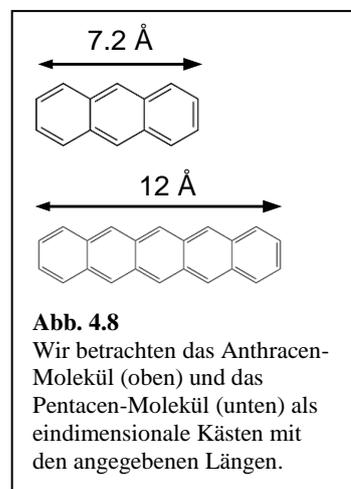
Abb. 4.7

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

schwingenden Saite vorgerechnet; es gibt viele weitere Beispiele. Ein Spektrum von diskreten Energie-Eigenwerten und korrespondierenden diskreten Frequenzen ist in erster Linie ein Charakteristikum von partiellen Differentialgleichungen mit Randbedingungen.

Die bisherigen Ergebnisse zum Kastenpotential sind in Abb. 4.7 zusammengefasst. Solche Diagramme werden oft gezeigt. Die schwarze Linie stellt das Potential (hier: das Kastenpotential) dar. Die horizontalen Linien entsprechen den Energie-Eigenwerten. Um jede horizontale Linie herum ist die Eigenfunktion angegeben. In der Regel kann man die Phase so wählen, dass die Eigenfunktion rein reell wird. Dann braucht man sich um einen Imaginärteil keine Gedanken machen. Bisweilen wird auch noch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ($\rho = |\psi|^2$) eingezeichnet. Abb. 4.7 ist eng verwandt mit den „Termschemata“. Termschemata enthalten horizontale Linien für die verschiedenen Orbitale. Man rechnet die Energie oft in Wellenzahlen um, indem man durch hc teilt (Abschnitt 12). Neben den Linien notiert man die Quantenzahlen (hier n). Für Moleküle gibt es oft mehrere Quantenzahlen. In solchen Termschemata ordnet man bisweilen die Energie-Eigenwerte horizontal nach den verschiedenen Quantenzahlen (z.B. nach dem Drehimpuls oder dem Gesamt-Spin). Dies ergibt dann mehrere Spalten (Abschnitt 12). Weiterhin zeichnet man erlaubte Übergänge zwischen den verschiedenen Energie-Niveaus als Pfeile ein. Erlaubte und verbotene Übergänge werden in Abschnitt 7.2 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 hoffen, eine Verbindung herstellen zu können zwischen dem Termschema aus Abb. 4.7 und den Absorptionsspektren aus Abb. 4.9. Dazu müssen wir diese Spektren zunächst gedanklich etwas vereinfachen. Die Absorptionsspektren sind ja keine Linienspektren. Es sind „Bandenspektren“ mit einer recht komplexen Struktur.⁶¹ 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 Kante eines Spektrums (also der Peak mit längsten Wellenlänge und der kleinsten Wellenzahl) in etwa der elektronischen Anregung entspricht. Die betreffende Wellenlänge ist 380 nm für Anthracen und



⁶¹ Der Begriff „Bande“ hat zwei verwandte Bedeutungen. In der „Bändertheorie“ (Abb. 2.9) werden Elektronen betrachtet, die über viele Atome hinweg delokalisiert sind. Die Anzahl der Zustände steigt exponentiell mit der Anzahl der beteiligten Atome. (Das ist nicht trivial. Erinnern Sie sich daran, dass N Spins insgesamt 2^N Möglichkeiten haben, Anordnungen von \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 recht viele Energie-Niveaus, wenn sie nicht der Bändertheorie unterliegen. Von einem gewöhnlichen Feld-Wald-Wiesen-Spektrometer werden die einzelnen Linien nicht aufgelöst. Man spricht dann ebenfalls von „Banden“. Diese letzteren Banden kann man aber durchaus in die einzelnen Linien zerlegen, wenn man das Spektrometer entsprechend aufrüstet. Den Absorptionsbanden im letzteren Sinne (z.B. in Abb. 4.9 zu sehen) liegen keine Bänder im Sinne der Bändertheorie zugrunde.

580 nm für Pentacen. Diese beiden Zahlen versuchen wir mit dem Modell des Teilchens im Kasten zu reproduzieren.

Wir vermuten, dass die Anregung vom Grundzustand (mit $n = 1$) zum ersten angeregten Zustand (mit $n = 2$) führt. Die Energiedifferenz ist⁶²

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

Glg. 4.32

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

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

Glg. 4.33

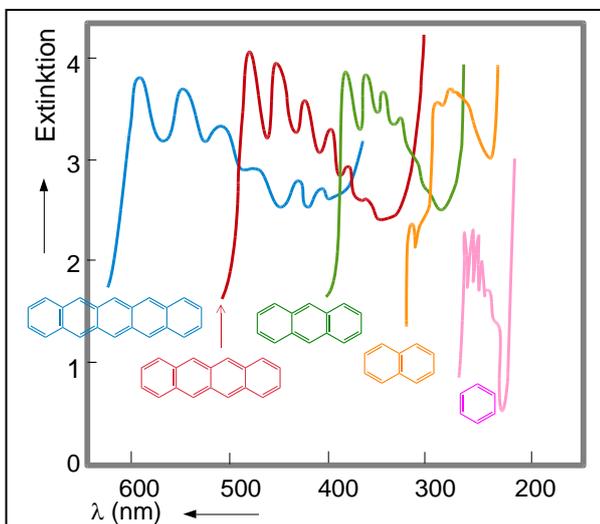


Abb. 4.9
Absorptionsspektren von Aromaten verschiedener Länge (in der Zeichnung skizziert).
Zur Definition der Extinktion („ ε “) s. Glg. 13.8
Adaptiert aus: H. Haken, H.C: Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer 2002

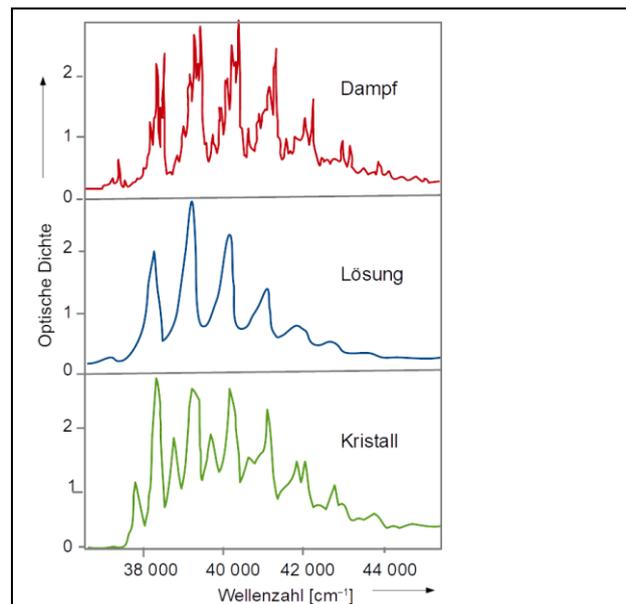


Abb. 4.10
Das Absorptions-Spektrum von Benzol hängt von der Umgebung ab.
Die x-Achse zeigt die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$.
Die Wellenzahl ist proportional zum Energie-Unterschied zwischen Ausgangs- und Zielniveau ($\tilde{\nu} = \Delta\varepsilon/(hc)$)
Adaptiert aus: H. Haken, H.C: Wolf: *Molekülphysik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

Die Naturkonstanten c und h in Glg. 4.33 sind bekannt. Die Breite eines Phenyrrings 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 $9.1 \cdot 10^{-31}$ kg ein und erhalten die Werte

⁶² 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).

$\lambda_{abs} = 565 \text{ nm}$ für Anthracen und $\lambda_{abs} = 1570 \text{ nm}$ für Pentacen. Wir sind den experimentellen Werten bis auf etwa einen Faktor 2 nahegekommen. Beachten Sie erneut, wie einfach dieses Modell ist. Eine bessere Übereinstimmung wäre reiner Zufall.

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

Neben der quantitativen Übereinstimmung zwischen Modell und experimentellen Spektren ist immer die Frage, ob das Modell bestimmte Trends wiedergibt. Der hier zu reproduzierende Trend ist, dass die größeren Moleküle die lang-

welligere Absorptionskante haben. Dies liegt daran, dass die Energie-Eigenwerte in Glg. 4.31 einen Faktor L^2 im Nenner haben. Je größer der Kasten, desto kleiner sind alle Energien und damit auch alle Differenzen zwischen Energien (alle Übergangsenergien). Dies letzte Ergebnis ist von allgemeiner Bedeutung. Die Ursache für diesen Zusammenhang zwischen Molekülgröße und Elektronen-Energien ist die *Delokalisations-Energie*. Je weiter im Roten ein bestimmter Farbstoff absorbieren soll, desto größer muss das Molekül sein. Farbstoffe, die im Sichtbaren absorbieren und re-emittieren, sind stets große Moleküle mit delokalisierten π -Elektronen. Kleinere Moleküle absorbieren nur im UV. Dass die Moleküle so groß sind, ist ein Nachteil, wenn man sie als Fluoreszenz-Sonden verwenden will. Fluoreszenzfarbstoffe sind Arbeitspferde 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.

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

Eine solche Kette gilt für alle Potentiale. Wir stellen diesen Sachverhalt hier in den Kontext der Unschärfe-Relation (die wir nicht herleiten.) Für beliebige Wellenfunktionen gibt es stets eine Ortsunschärfe (Δx) und eine 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

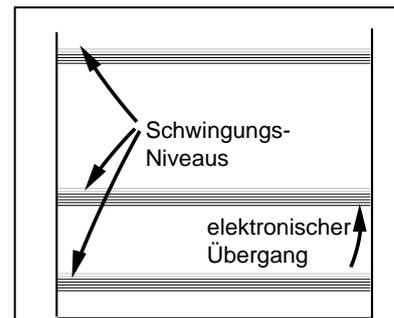


Abb. 4.11
Den elektronischen Niveaus sind Schwingungsniveaus überlagert. Diese erzeugen ein Bandenspektrum.⁶¹

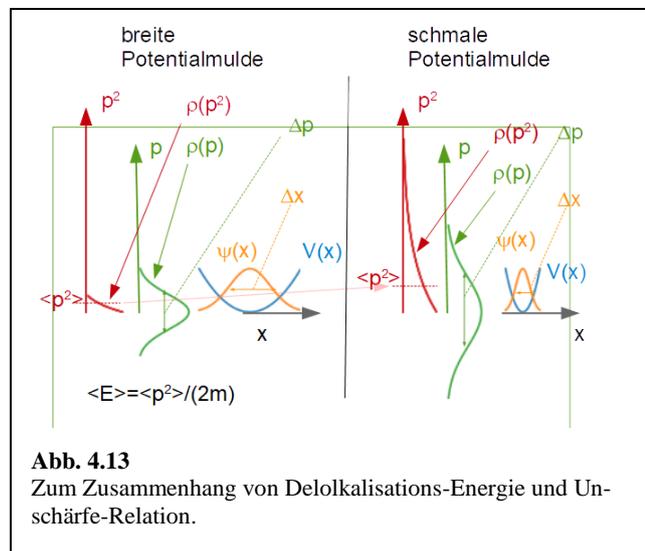


Abb. 4.13
Zum Zusammenhang von Delokalisations-Energie und Unschärfe-Relation.

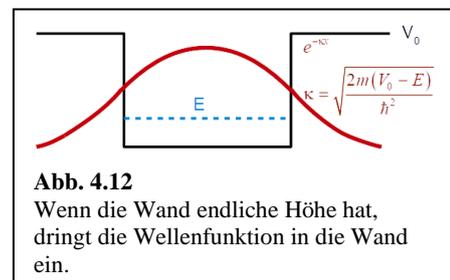


Abb. 4.12
Wenn die Wand endliche Höhe hat, dringt die Wellenfunktion in die Wand ein.

Elektrons Δx klein. Wegen der Unschärfe-Relation ist dann die Impuls-Unschärfe Δp – und deshalb auch das mittlere Impulsquadrat $\langle p^2 \rangle$ – groß ($\Delta x \searrow \Rightarrow \Delta p \nearrow \Rightarrow \langle p^2 \rangle \nearrow \Rightarrow \langle p^2 \rangle / 2m \nearrow \Rightarrow E_{kin} \nearrow$). Die Delokalisations-Energie kennt man z.B. vom Benzol-Molekül. Das Molekül kann die Energie seines elektronischen Grundzustands senken, wenn es einige seiner Elektronen über den Ring hinweg delokalisiert. Man kennt die Delokalisation auch von der metallischen Bindung. Das Metall senkt die Energie der Elektronen auf den äußeren Schalen, in dem es diese Elektronen in ein delokalisiertes „Elektronengas“ abgibt. Die „metallische Bindung“ beruht zu einem großen Teil auf der Delokalisation. Die metallische Bindung ist ungefähr so stark wie die kovalente und die ionische Bindung (einige 100 kJ/mol).

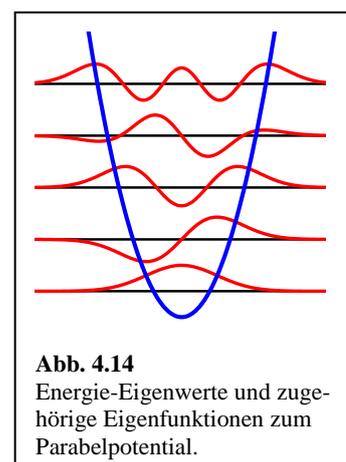
Wir werden nun etwas realistischer und betrachten einen Kasten mit endlich hohen Wänden. Für einen solchen Kasten muss die Wellenfunktion an der Kante nicht auf null abfallen, denn das Potential ist nicht unendlich hoch. Wir müssen nun die Schrödinger-Gleichung in drei Bereichen separat lösen. Die Lösung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

Glg. 4.34

$$\begin{aligned} \text{Im Kasten: } \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \frac{-2mE}{\hbar^2} \psi \quad \Rightarrow \psi \propto \exp \pm ikx, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \\ \text{Außerhalb: } \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \frac{-2m}{\hbar^2} (E - V_0) \psi \quad \Rightarrow \psi \propto \exp \pm \kappa x, \quad \kappa = ik = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \end{aligned}$$

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 bestimmte Werte von E möglich. Die Rechnung, die von dieser Bedingung zu den Eigenwerten und Orbitalen führt, ist nicht wirklich schwer, aber umständlich. Wir verweisen auf das Buch von Wedler.⁶³ Abb. 4.12 zeigt den Grundzustand. *Wesentlich ist hier, dass die Welle in die Wand eindringt.* Ein Vorgriff: Sollte die Wand endliche Breite haben, muss man sich Gedanken machen, wie die Lösung auf der anderen Seite der Wand aussieht. Darauf kommen wir in Abschnitt 4.7 zurück, wenn wir den Tunneleffekt besprechen.



Eine Randbemerkung: Einen exponentiellen Abfall einer Welle hinter einer Grenzfläche kennt man auch aus der Totalreflektion. Wenn ein Lichtstrahl unter flachem Winkel auf den Boden eines Prismas trifft, dann ist die Normal-Komponente des Wellenvektors jenseits des Prismenbodens imaginär. Die Welle fällt

⁶³ Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH: 1997.

deshalb in z -Richtung exponentiell ab. Wenn sich hinter dem Prismenboden ein nicht-absorbierendes Dielektrikum befindet und wenn die Dicke dieses Dielektrikums größer ist als die Eindringtiefe der Welle (letztere von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts), dann wird die gesamte Energie der Welle am Prismenboden reflektiert. Deshalb spricht man von Totalreflektion. Wenn sich hinter dem Prismenboden ein sehr dünner Spalt befindet und wenn sich jenseits des Spalts ein weiteres hochbrechendes Medium befindet, dann „tunnelt“ das Licht durch die niedrigbrechende Barriere hindurch. Wenn sich jenseits des Prismenbodens ein absorbierendes Medium befindet, sieht man dessen Absorptionslinien im reflektierten Strahl. Man spricht von ATR-Spektroskopie („ATR“ für „attenuated total internal reflection“).

Das Kastenpotential im engeren Sinne spielt in der Chemie eine untergeordnete Rolle. Vieles von dem, was man am Kastenpotential mit wenig Algebra verstehen kann, lässt sich aber zwanglos auf die anderen Potentiale übertragen. Als einen Vorgriff zeigen wir in Abb. 4.14 die Energie-Eigenwerte und die 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.

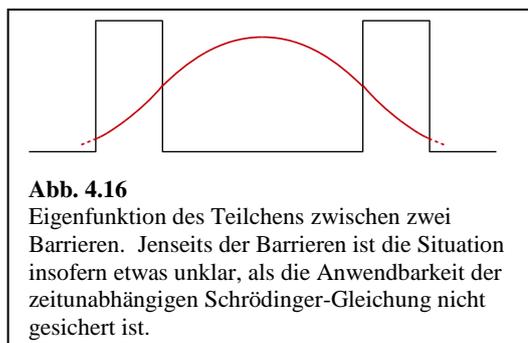
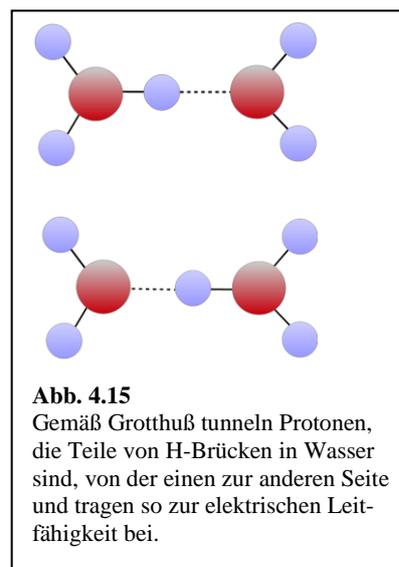
Das wichtigste Ergebnis dieser Behandlung ist, dass die Orbitale *diskret und abzählbar* sind. Dies ist für die Berechnung der Zustandssumme (Abschnitt 12) wichtig. Unter welchen Bedingungen genau das Spektrum des Hamilton-Operators (die Menge der Eigenwerte) diskret ist, wird in der Funktional-Analyse behandelt. Wir lassen die Details aus. Das Spektrum der Energie-Eigenwerte ist im Wesentlichen dann diskret, wenn Randbedingungen die Wellenfunktionen räumlich begrenzen. Es gibt ein Gegenbeispiel: Das Spektrum des Hamilton-Operators für Wellen im freien Raum ist *nicht* diskret. Die Energie-Eigenwerte sind gegeben als $E_{kin} = \hbar^2 k^2 / (2m)$ und die möglichen Wellenvektoren bilden ein kontinuierliches Spektrum. Aber wir hatten ja die ebenen Wellen aus der Diskussion ausgeschlossen.

Merke

- Räumliche Beschränkungen führen zu einem *diskreten* Satz von Energie-Eigenwerten und Energie-Eigenfunktionen (Orbitalen).
- Die Orbitale werden nach *Quantenzahlen* sortiert, welche oft mit der Anzahl der Knoten der Lösung in einem Zusammenhang stehen.
- Zum Kastenpotential: Weil die Energie-Eigenwerte das Quadrat der Kastenlänge im Nenner haben, absorbieren große Moleküle bei größeren Wellenlängen als kleine Moleküle. (Wenn man vom Kastenpotential abstrahiert, ist dieser Zusammenhang zwischen Größe und Absorption im Roten nicht strikt quantitativ.)
- Das Sinken der Energie mit steigender Kastenlänge ist eine Konsequenz der *Delokalisation*.
- Wenn der Kasten endlich hohe Wände hat, *dringt die Wellenfunktion in die Wand ein*.

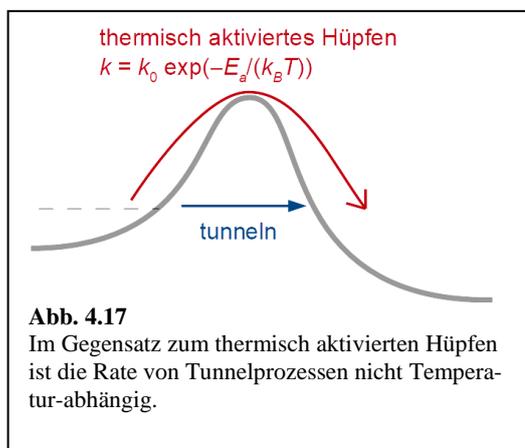
4.7 Der Tunneleffekt

Wir haben in Abschnitt 4.6 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 Dreifachmulden-Potential) und man kann erneut die Energie-Eigenfunktionen suchen. Oft befindet sich aber hinter der Wand entweder ein offener Raum oder ein Raum, in dem sich viele weitere Teilchen befinden. Der offene Raum ist es z.B. beim α -Zerfall. Hier tunneln Helium-Kerne aus einem Uran-Kern (oder einem anderen schweren Kern) hinaus. Sie bilden dann α -Strahlung, über deren weiteres Schicksal man nur Vermutungen anstellen kann. Aus dieser α -Strahlung wird aber praktisch niemals ein neuer Eigenzustand. Bisweilen tunneln auch Elektronen aus einem Molekül in eine Elektrode hinein. Auch dann ist das weitere Schicksal der Elektronen durchaus unklar, aber sie bilden in der Regel nicht einen neuen Energie-Eigenzustand.

In diesen Fällen muss man davon ausgehen, dass es früher oder später zu einer Messung im Sinne von Abschnitt 5 kommt und dass die Wellenfunktion dann entsprechend dem Mess-Ergebnis „kollabiert“. Für den Tunnel-effekt darf man sich das so vorstellen, dass die Umgebung in vielen und häufigen Messungen dem System die Frage stellt, ob sich das Partikel außerhalb des Kastens befinde oder nicht. Wenn das Teilchen sich außen befindet, hat das Teilchen die Wand „durchtunnelt“. Da der Ausläufer der Wellenfunktion jenseits der Wand nur kleine Werte hat, wird eine gewisse Zeit verstreichen, bis das Tunnelereignis eintritt. Für Kern-Zerfälle kann diese Zeit Nanosekunden oder auch viele Milliarden Jahre betragen. Es sei nochmals betont, dass eine wirklich saubere Behandlung des Problems diffizil ist, weil man innerhalb des Kastens die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung anwendet und eine Eigenfunktion sucht, weil es aber außerhalb des Kastens diese Eigenfunktion nicht gibt. Das Tunneln ist ein seltener, nicht-stationärer Prozess.



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

- Wenn Teilchen in eine Wand eindringen können, können sie die Wand auch durchtunneln.
- Die Tunnelwahrscheinlichkeit sinkt mit der Höhe der Barriere, der Breite der Barriere und der Masse des Partikels. Sie ist unabhängig von der Temperatur (und unterscheidet sich so von der Wahrscheinlichkeit eines thermisch aktivierten Prozesses).

4.8 Zweidimensionaler Kasten und Symmetrie

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

Glg. 4.35

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

Das Potential entfällt, weil es im Kasten-Inneren null ist. Wir vermuten, dass man die Lösung als ein Produkt zweier Funktion X und Y schreiben kann, die einzeln nur von x und y abhängen. Man sagt dann: ψ *faktorisiert*.⁶⁴

Glg. 4.36

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

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung liefert

Glg. 4.37

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

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

Glg. 4.38

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

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. 4.39

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

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

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

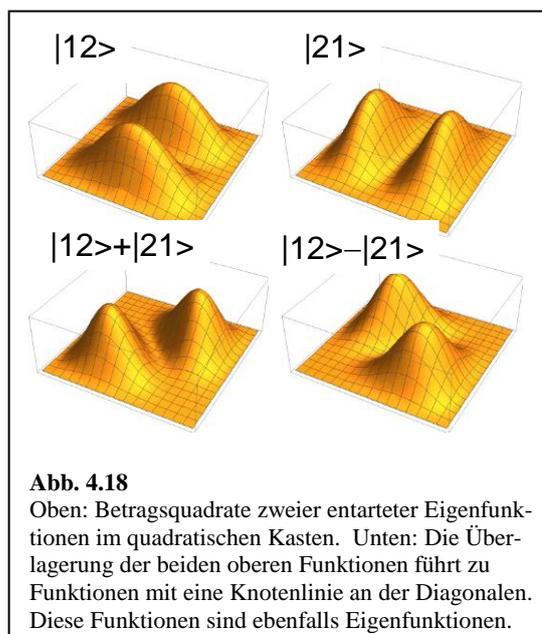


Abb. 4.18
Oben: Betragsquadrate zweier entarteter Eigenfunktionen im quadratischen Kasten. Unten: Die Überlagerung der beiden oberen Funktionen führt zu Funktionen mit einer Knotenlinie an der Diagonalen. Diese Funktionen sind ebenfalls Eigenfunktionen.

⁶⁴ Eine ähnliche Faktorisierung nimmt man in der klassischen Mechanik vor, wenn eine Wahrscheinlichkeitsverteilung ρ von zwei oder mehr Variablen abhängt und die Variablen „unkorreliert“ sind. Es ist dann $\rho(x, y) = \rho(x) \cdot \rho(y)$.

Die Lösungen zu Glg. 4.39 kennen wir bereits. Wir schreiten direkt zu dem Produkt ($\psi = XY$) voran:

Glg. 4.40

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

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

Glg. 4.41

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

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

Wenn man Eigenzustände zu verschiedenen Energien überlagert, ist die resultierende Wellenfunktion nicht mehr Eigenfunktion. Dies ist anders, wenn die Ausgangsfunktionen entartet sind, also denselben Energie-Eigenwert haben. *Dann sind auch die Superpositionen Eigenfunktionen.* Betrachte als Beispiel den quadratischen Kasten. Für dieses Potential sind die Funktionen mit $n_x = 1, n_y = 2$ (der Zustand $|12\rangle$) und $n_x = 2, n_y = 1$ (der Zustand $|21\rangle$) entartet.⁶⁵ Wir können diese Funktionen addieren und gelangen zu

Glg. 4.42

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

Wir könnten sie auch subtrahieren:

Glg. 4.43

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

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

Störungen (externe Felder, benachbarte Moleküle, benachbarte Atome in einem Molekül, s. Abschnitt 8.7) können eine Entartung aufheben. In zweiter Ordnung der Störungsrechnung (nicht vorgeführt) kann es auch vorkommen, dass Orbitale neu kombiniert werden.

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

⁶⁵ Wir haben mit der Bezeichnung $|12\rangle$ statt ψ_{12} einen Vorgriff auf die Bracket-Schreibweise gemacht, Text vor Glg. 18.28.

Thermodynamik. Am absoluten Temperatur-Nullpunkt ist das System im Grundzustand und dessen Entropie ist null.

Merke

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

4.9 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 es auch die Linearkombination von 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. 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. 4.31). 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 17.5).

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. 4.19A und B skizziert. Für den Zeitpunkt $t = 0$ wurden alle Phasen zu null gesetzt. Die Beträge der Wellen wurden als $\exp(-n^2/8)$ gewählt (n der Moden-Index). Wenn man diese Wellen einander überlagert, entsteht ein Wellenpaket mit einer kurzen Kohärenzlänge. Man sieht nur noch ein Maximum. Dieses Maximum befindet sich an der linken Kante des Potentialtopfes; man darf es mit dem Molekül identifizieren. Das Betragsquadrat ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Moleküls.

Nachdem die verschiedenen stehenden Wellen verschiedene Frequenzen haben, verändern sich die relativen Phasen im Laufe der Zeit. Diese Situation ist Abb. 4.19C 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*.⁶⁶ 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 der Seilbahn zu schlagen. Sie sehen dann einen Puls am Seil hochlaufen. Nach einigen Sekunden kommt der Puls (nach Reflektion am anderen Ende des Seilbahn) zurück. Sie sehen Pulse hin- und herlaufen. Die Situation wird bald unübersichtlich, weil es an allen Aufhängungen der Seilbahn Teil-Reflektionen gibt und die Anzahl der Pulse groß wird.

Merke

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

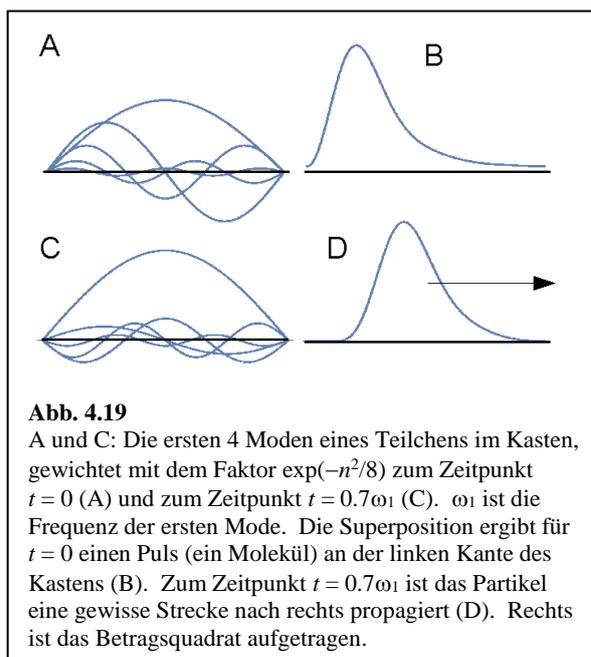


Abb. 4.19
A und C: Die ersten 4 Moden eines Teilchens im Kasten, gewichtet mit dem Faktor $\exp(-n^2/8)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ (A) und zum Zeitpunkt $t = 0.7\omega_1$ (C). ω_1 ist die Frequenz der ersten Mode. Die Superposition ergibt für $t = 0$ einen Puls (ein Molekül) an der linken Kante des Kastens (B). Zum Zeitpunkt $t = 0.7\omega_1$ ist das Partikel eine gewisse Strecke nach rechts propagiert (D). Rechts ist das Betragsquadrat aufgetragen.

⁶⁶ Diese Kontrolle verschafft man sich über den Prozess der „Modenkopplung“.

5 Messungen, Erwartungswerte

Für die Modellierung der Moleküle spielt die Schrödinger-Gleichung die alles überragende Rolle. Die Schrödinger-Gleichung beschreibt die mikroskopische Welt. Für das Verständnis der QM im Allgemeinen muss eine Verbindung zwischen der mikroskopischen Welt und makroskopischen (klassischen) Welt formuliert werden. Das zentrale Element dieser Verbindung ist die *Messung*. Die Messung in der QM hat eine vielschichtige Bedeutung; sie ist verknüpft mit der „Dekohärenz“. Zu diesem Thema gab es immerhin im Jahre 2005 einen Nobelpreis (an Glauber). Messungen sind grundsätzlich Teil der Viel-Teilchen-QM, die wir hier stets nur skizzieren. Im Unterschied zu Molekülphysik (Moleküle sind ebenfalls Viel-Teilchen-Systeme) hat man es bei Messung mit einem *offenen* Viel-Teilchen-System zu tun. Der Anfangs-Zustand des Apparats bzw. der Umgebung ist unbekannt.

5.1 Inkohärente Detektoren

Wir motivieren das Kapitel zum quantenmechanischen Messprozess mit einer analogen klassischen Situation, dargestellt in Abb. 5.1. Sei die Welle eine Radiowelle (mit einer Frequenz < 1 GHz). Radiowellen detektiert man gewöhnlich mit einer Antenne. Die Antenne gibt eine Spannung als Funktion der Zeit aus. Der Experimentator kann schreiben $U(t) = U_0 \cos(\omega t - \varphi)$. Die Antenne misst die Amplitude U_0 und die Phase der Welle, φ .⁶⁷ Die Antenne ist ein *kohärenter Detektor*. Für sehr hochfrequente Wellen (z.B. Lichtwellen, Frequenz $\approx 10^{15}$ Hz) müsste die Elektronik sehr schnell sein. Dann ist die Spannung $U(t)$ eine ungünstige Messgröße, weil die Elektronik zeitlich mittelt und der zeitliche Mittelwert von $U(t)$ gleich Null ist. Auch die Zeitableitung der Spannung (proportional zum instantanen Magnetfeld) 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 gegeben als $I = 1/2 c n \epsilon_0 E_0^2$ mit n dem Brechungsindex und E_0 der Amplitude.

Die Intensität ist immer größer als null. In der Regel variiert sie zeitlich langsamer als das Feld. Bei hohen Frequenzen (Licht) arbeitet man nicht mit Antennen sondern stattdessen mit Photodioden oder Photomultipliern. Photomultiplier wurden schon im Kontext des Photoeffekts besprochen (Abschnitt 2.3). Photodioden und Photomultiplier sind *inkohärente Detektoren*. Sie messen die Intensität statt des Feldes. 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.)

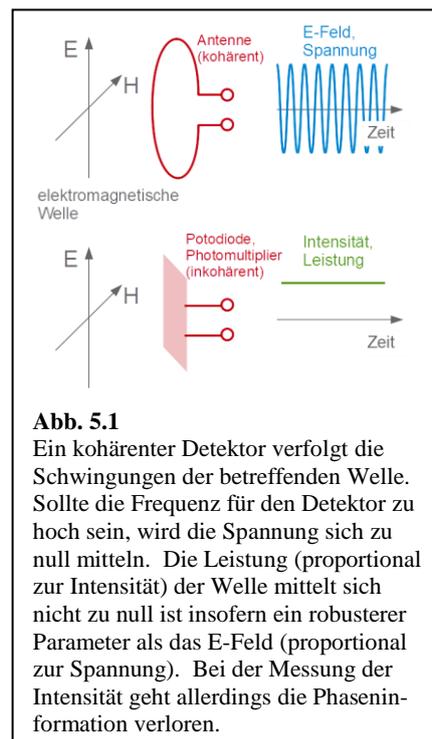


Abb. 5.1

Ein kohärenter Detektor verfolgt die Schwingungen der betreffenden Welle. Sollte die Frequenz für den Detektor zu hoch sein, wird die Spannung sich zu null mitteln. Die Leistung (proportional zur Intensität) der Welle mittelt sich nicht zu null ist insofern ein robusterer Parameter als das E-Feld (proportional zur Spannung). Bei der Messung der Intensität geht allerdings die Phaseninformation verloren.

⁶⁷ Man könnte auch schreiben $U = U_0 \exp(i\omega t)$. 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 $H(t)$.

Aus Gründen, die nicht schnell erklärt sind, ist der quantenmechanische Messprozess ähnlich zu den makroskopischen Messungen mit inkohärenten Detektoren.⁶⁸ Das Problem ist dabei nicht die hohe Frequenz. Das Problem sind die Verschränkungen und die sind, wie gesagt, nicht schnell erklärt. Sie werden in Abschnitt 17.4 nochmals angesprochen.

Weiterhin ist nicht schnell erklärt, dass der Verlust der Phaseninformation eine gewisse Zufälligkeit bei der Messung der Intensität nach sich zieht. Das kennt man vom Photomultiplier. Der Photomultiplier „klickt“ von Zeit zu Zeit. Man muss sich ein bisschen gedulden, die Anzahl der Klicks pro Sekunde ermitteln, und aus diesem Mittelwert die Intensität errechnen. Wann genau es klickt, ist nicht vorhersehbar. Man könnte meinen, die Quantenmechanik sei nicht deterministisch, weil ja der Messprozess eine Zufallskomponente enthält. Das wäre aber ein Missverständnis. Der Zufall kriecht in die beobachtete Welt hinein in dem Moment, in dem wir uns nur für „robuste“ Teilaspekte der Welt interessieren. Das Messgerät unterliegt der Schrödinger-Gleichung. Die Schrödinger-Gleichung ist deterministisch. Das Messgerät manipuliert „offene Vielteilchen-Quantensysteme“. Weil es viele Teilchen sind, ist die Physik kompliziert. Weil das System offen ist, müssen wir die Augen vor manchen Sachverhalten verschließen⁶⁹ und dieses „Augen verschließen“ erzeugt den Zufall.

Es gibt noch eine Besonderheit. Der quantenmechanische Messprozess beschränkt sich nicht auf Intensitäten oder Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Bei Elektronen nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit W die Rolle der Lichtleistung ein.⁷⁰ Dem Messprozess entspricht die Gleichung

Glg. 5.1

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

$\rho(\mathbf{r})$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. $\langle \dots \rangle$ ist ein Mittelwert über viele Messungen. In der Quantenmechanik wird aber nicht nur die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gemessen. In der QM entspricht jeder Messgröße A ein (linearer, selbstadjungierter) Operator \hat{A} . Messgrößen heißen auch „Observable“. Z.B. entspricht der Energie der Hamilton-Operator H . Man schreibt

Glg. 5.2

$$\langle E \rangle = \int_{\text{Detektor-Volumen}} \psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

$\langle E \rangle$ ist der Mittelwert aus vielen Messungen der Energie. Allgemeiner würde man schreiben

Glg. 5.3

$$\langle A \rangle = \int_{\text{Detektor-Volumen}} \psi^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

⁶⁸ Eine Feinheit: An einer klassischen Radiowelle (bestehend aus sehr vielen Photonen) kann man immer die Phase messen, wenn man sich die Mühe macht. In der Quantenmechanik ist aber die absolute Phase einer Welle gar nicht definiert. Die Frage nach der absoluten Phase darf nicht gestellt werden.

⁶⁹ Man verschließt die Augen vor den Verschränkungen (Quantenkorrelationen) zwischen der Zeigerstellung des Apparats und den vielen anderen Eigenschaften des Apparats bzw. der Umgebung, die den Messprozess herbeiführt.

⁷⁰ Es wird von einem Detektor mit endlicher räumlicher Ausdehnung die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in dem betreffenden Volumen gemessen, *nicht* die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte.

Im zweiten Schritt wurde die Bracket-Schreibweise benutzt ($\int \psi^* \hat{A} \psi dV = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$). Siehe dazu den Text vor Glg. 18.28. $\langle A \rangle$ ist der Mittelwert aus vielen Messungen der betreffenden Größe. $\langle A \rangle$ heißt auch Erwartungswert.⁷¹ Man könnte auch Glg. 5.1 in diesen Formalismus einordnen. Der Operator wäre dann der Einheitsoperator („Lasse die Wellenfunktion unverändert“).

Glg. 5.3 wird gelegentlich als eins der Axiome der QM bezeichnet. Ein Axiom in Sinne von Unbegreifbarkeit ist sie aber eigentlich nicht. Sie lässt sich aus der Viel-Teilchen-QM herleiten.

Glg. 5.3 könnte zu dem Missverständnis verleiten, dass nur der Mittelwert einer Verteilung vorhersagbar sei. Aber auch die Breite (die Standard-Abweichung) ist vorhersagbar. Sie ist gegeben als

$$\langle \Delta A \rangle = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} = \sqrt{\langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2} \quad \text{Glg. 5.4}$$

Achtung: Das Dach in $\langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle$ ist ein Dach über A^2 . Es handelt sich um den A^2 -Operator, nicht um das Quadrat des A -Operators. Auch A^2 ist eine Observable.⁷² Nur das Einzelergebnis ist nicht vorhersagbar.

Auch 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

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_2 &= \int_{\text{Detektor-Volumen}} \psi_2^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi_2(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int_{\text{Detektor-Volumen}} \psi_1^*(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\phi} \hat{A} \psi_1(\mathbf{r}) e^{i\Delta\phi} d^3\mathbf{r} \\ &= e^{-i\Delta\phi} e^{i\Delta\phi} \int_{\text{Detektor-Volumen}} \psi_1^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi_1(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int_{\text{Detektor-Volumen}} \psi_1^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi_1(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \langle A \rangle_1 \end{aligned} \quad \text{Glg. 5.5}$$

Zu dieser etwas allgemeineren Formulierung des Messprozesses (nicht nur Intensitäten, sondern auch abgeleitete Größen, z.B. von der Form $\psi^* \nabla \psi$) gibt es übrigens ein Analogon aus der Optik. Dies ist die optische Pinzette. Für Einzelheiten verweisen wir auf Wikipedia. Ein Lichtfeld kann eine Kraft auf eine Kugel ausüben. Diese Zeit-gemittelte Kraft ist proportional zu $\langle E^* \nabla E \rangle$. Die Phase geht verloren, aber die Messgröße ist nicht die Intensität selbst.

Warum brauchen wir diese Sachverhalte im Folgenden? Wir haben es im Folgenden mit Wellenfunktionen zu tun, welche die Schrödinger-Gleichung nur approximativ lösen. An dieser Stelle zu schreiben $\hat{H}\psi = E\psi$, erzeugt Komplikationen. Der Erwartungswert $\langle E \rangle$ ist für *alle* Funktionen definiert, nicht nur für die Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator. Wir ersetzen in diesen Rechnungen den Energie-Eigenwert E durch den Energie-Erwartungswert $\langle E \rangle$. Dass das erlaubt ist, ist nicht trivial, aber der Erfolg wird uns recht geben.

Es werden an dieser Stelle summarisch und ohne Begründung noch einige weitere Sachverhalte zum Messprozess berichtet:

- Wenn das System vor der Messungen in einem Eigenzustand zu der betreffenden Messgröße ist, dann *ist* das Ergebnis der Messung vorhersehbar. Es ist er Eigenwert.

⁷¹ Die Erwartungswerte sind stets reelle Größen. Es wurde oben gesagt, dass einer Messgröße (einer Observablen) stets ein selbstadjungierter Operator entspreche. Diese Klasse von Operatoren führt zu reellen Erwartungswerten, siehe auch Abschnitt 18.3.

⁷² Es ist z.B. der p^2 -Operator gegeben als $-\hbar^2 \partial^2/\partial x^2$, nicht als $-\hbar^2 (\partial/\partial x)^2$

- Nach der Messung ist das System in einem Eigenzustand zu \hat{A} . Wenn das System nicht schon vorher in einem Eigenzustand war, ist nicht vorhersehbar, in welchem Eigenzustand es „kollabiert“..
- Nach der Messung ist die Phase des Zustands zufallsbestimmt. Deshalb mittelt sich die Interferenz zwischen Systemen, die Messungen unterliegen, zu null.
- Systeme, die häufigen Messungen unterliegen, verhalten sich nahezu klassisch.

Merke

- Bei inkohärenter Detektion geht die Phaseninformation verloren. Es wird das Betragsquadrat der Welle oder eine verwandte Funktion (wie z.B. $\langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle$) bestimmt.
- Absolute Phasen sind der Quantenmechanik nicht definiert (relative Phasen schon).

5.2 Interferenz

Blieben wir noch bei für einen Augenblick bei inkohärenten Detektoren. In Abb. 5.2 oben tritt an die Stelle der Antenne ein beweglicher inkohärenter Detektor. Dieser wird entlang der vertikalen Achse z verschoben; es wird die Leistung gegen z aufgetragen. Dieser Auftragung sieht man nicht mehr an, dass das zugrundeliegende Signal eine Welle ist. Es könnte auch eine Partikelströmung sein. Die Wellen-Natur wird aber erneut evident, wenn man den einen Spalt durch zwei Spalte ersetzt (Abb. 5.2 unten). Dann liegt am Ort des Detektors eine *lineare Superposition* zweier Wellen vor, welche zueinander den Phasenunterschied $\Delta\phi$ haben. $\Delta\phi$ ist eine Funktion von z , für deren Details wir uns hier nicht interessieren. Unabhängig von den Details: Die Information über die Phasendifferenz geht bei inkohärenter Detektion *nicht* verloren. Sei die zweite Welle um die Phase $\Delta\phi$ gegenüber der ersten Welle verschoben ($\psi_2 = \psi_1 \exp(i\Delta\phi)$). Dann gilt:

Glg. 5.6

$$\begin{aligned}
 |\psi_{tot}|^2 &= (\psi_1 + \psi_2)^* (\psi_1 + \psi_2) \\
 &= (\psi_1^* + \psi_1^* \exp(-i\Delta\phi)) (\psi_1 + \psi_1 \exp(i\Delta\phi)) \\
 &= |\psi_1|^2 + 2|\psi_1|^2 \cos(\Delta\phi) + |\psi_1|^2 = |\psi_1|^2 (2 + 2\cos(\Delta\phi))
 \end{aligned}$$

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

Nicht immer, wenn ein Signal aus einer Überlagerung zweier Wellen hervorgeht, sieht man Interferenz. Dafür kann es verschiedene Gründe geben. Zunächst kann die relative Phase der Welle räumlich so schnell variieren, dass der Detektor räumlich mittelt und so die Phaseninformation verliert. Das passiert insbesondere dann, wenn das Interferenzmuster viel kleinräumiger ist als die aktive Fläche des Detektors. Das tritt häufig ein, wenn die Wellenlänge selbst klein ist, z.B. weil die Welle eine Materiewelle zu einem Objekt mit großer Masse ist. Es gilt dann die DeBroglie-Beziehung $\lambda = h/p$ mit $p = mv$ dem Impuls. Wenn die Masse makroskopisch groß ist, wird die Wellenlänge unmessbar klein. Es könnte auch die Kohärenzlänge sehr klein sein. Dann treffen die beiden Wellenpakete nacheinander auf den Detektor (und interferieren nicht). Ebenfalls zum Verlust der Interferenz führt die *Dekohärenz*. Wenn es zu einer Wechselwirkung einer Teil-Welle mit externen Feldern oder auch Partikeln kommt,

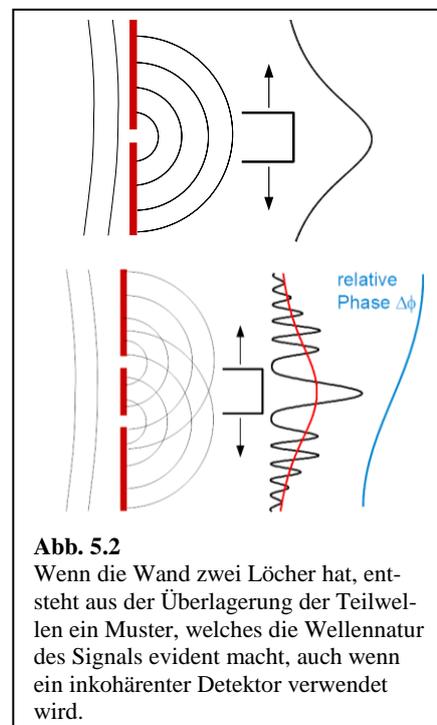


Abb. 5.2
Wenn die Wand zwei Löcher hat, entsteht aus der Überlagerung der Teilwellen ein Muster, welches die Wellennatur des Signals evident macht, auch wenn ein inkohärenter Detektor verwendet wird.

verändern sich die Phasen der Teil-Wellen mit dem Ergebnis, dass die Interferenz nach einer Mittelung über viele solche Ereignisse verloren geht.

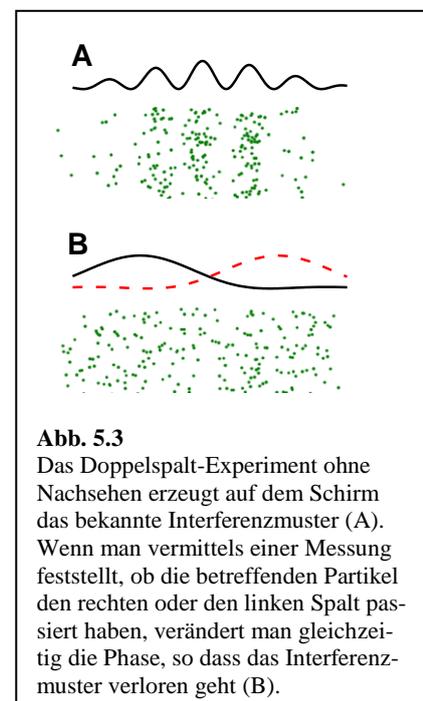
In der QM interferieren nicht nur Amplituden von Wellen, sondern auch Amplituden von Prozessen.

Oben propagierte eine Welle durch zwei Schlitze in einer Wand. Hinter der Wand überlagerten sich die Wellen und man musste die betreffenden Amplituden phasenrichtig aufaddieren. Ein quantenmechanisches Objekt kann nicht nur zwei verschiedenen Wege im Raum nehmen, es kann auch simultan zwei verschiedenen Zustandspfade durchlaufen (Schicksale erleiden). Die beiden Zustände können ihre relative Phasenbeziehung behalten. Man kann die relative Phase bestimmen, wenn man die Zustandsänderungen rückgängig gemacht. Klassische Beispiele sind die beiden verschiedenen Polarisations-Zustände von Licht und das Umklappen eines Spins.

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

Zum Beispiel des Spins: Man kann einen Radio-Puls anlegen, welcher bewirkt, dass jeder einzelne Spin nach dem betreffenden Puls eine kohärente Überlagerung von $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ darstellt. Dieser Prozess lässt sich invertieren; der umgeklappte Teilzustand kann durch einen zweiten Puls „zurückgeklappt“ werden. Das Ergebnis der resultierenden Interferenz hängt von der relativen Phase beider Zustände ab. Wenn die relative Phase 0 ist, tritt der Original-Zustand wieder ein. (Was passiert, wenn die relative Phase ungleich null ist, wird in Abschnitt 9 besprochen).

Schrödingers Katze ist ebenfalls eine kohärente Überlagerung zweier Zustände. Will sagen: Wenn sie es wirklich ist, findet Schrödingers Argument Anwendung. Wenn sie es ist, dann gibt es auch einen Mechanismus, die Partial-Amplituden der toten und der lebendigen Katze so zu manipulieren, dass die Katze als Ganze wieder lebt (oder auch tot ist, aber dann ist die Katze als Ganze im Jenseits). Bei komplexen Objekten gibt es aber sehr viele Teil-Amplituden (nicht nur von „tot“ und von „lebendig“). Es ist schwer, alle diese Teil-Amplituden zu kontrollieren und phasenrichtig so zu überlagern, so dass der Original-Zustand wieder eintritt. Etwas verkürzt ausgedrückt, ist der Kontrollverlust über



die relativen Phasen die „Dekohärenz“. Für Katzen in einem Kasten (in einer Umgebung) tritt die Dekohärenz enorm schnell ein.⁷³ Der Nobelpreis des Jahres 2012 wurde u.a. für Schrödinger'sche Katzen vergeben, die immerhin schon aus ganzen Ionen bestanden (statt Photonen oder Elektronen).⁷⁴

Ein Beispiel für Dekohärenz ist das Doppelspalt-Experiment an einem Materie-Strahl⁷⁵ mit und ohne Nachsehen. Ohne Nachsehen entsteht auf dem Schirm ein Interferenzmuster (Abb. 5.3A). Nun stellen wir Messgeräte hinter die beiden Spalte, welche das Hindurchtreten eines Partikels anzeigen. Man könnte für den Fall von geladenen Partikeln hinter die Spalte kleine Spulen stellen. Das hindurchtretende Teilchen induziert dann eine Spannung in der Spule. Die Spule ihrerseits nimmt aber einen (i.W. unkontrollierbaren⁷⁶) Einfluss auf die Phase des Partikels. Wenn ein solches Messgerät nicht installiert ist, ist die Frage „Welcher Spalt?“ nicht erlaubt. Jedes einzelne Partikel passiert beide Spalte. Wenn das Messgerät installiert ist und die Frage „Welcher Spalt?“ vermittels dieses Geräts beantwortet wurde, verändert diese Messung die Phase aller Partikel zufallsbestimmt. Dann geht das Interferenzmuster verloren (Abb. 5.3B).

Dazu gibt es eindruckliches Experiment. Man verdampfte C₆₀-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. Das Gas stößt mit den C₆₀-Atomen und solche Stöße kommen einer Messung gleich.

Merke

- Auch mit inkohärenten Detektoren wird die Wellennatur eines Signals evident, wenn es sich bei dem Signal um eine Überlagerung zweier Wellen mit räumlich variabler (oder zeitlich langsam variabler) Phasendifferenz handelt. Diesen Vorgang nennt man Interferenz.
- Die Interferenz geht verloren, wenn
 - das Interferenzmuster für den Detektor zu kleinräumig ist
 - die Kohärenzlänge zu kurz ist
 - Wechselwirkungen zwischen den Teilwellen und der Umgebung (Messungen) die Phasen der betreffenden Teilwellen zufallsgesteuert verändern.

Der letztere Vorgang ist die Dekohärenz.

⁷³ Typische Dekohärenz-Zeiten für eine freies Elektron, ein Staubkorn und eine Bowling-Kugel sind in de.wikipedia.org/wiki/Dekohärenz angegeben.

⁷⁴ <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/wineland-lecture.pdf>

⁷⁵ Diese Überlagerungen gibt es auch für Licht, aber für Photonen läuft eine Messung des Orts meist auf eine Absorption hinaus, was für dieses Beispiel ungünstig ist.

⁷⁶ Wenn man die Phasenänderung, welche das Partikel durch die Spule erfährt, kontrollieren will, muss man die Spule ihrerseits von der Umgebung isolieren und sie als Quantenobjekt behandeln. Das kann man tun. Das verschiebt das Problem der Dekohärenz auf die Wechselwirkung zwischen Spule und Umgebung. Man kann dann den Strom in der Spule nicht makroskopisch auslesen.

6 Berechnung von Orbitalen als gewichtete Summen von Basis-Funktionen

Eine formale – aber immer noch kurze – Behandlung der QM basierend auf dem Hilbert-Raum (dem Vektorraum der Wellenfunktionen) findet sich im Anhang. Diese Behandlung hat eine tiefliegende Ästhetik. Hier beschränken wir uns auf eine noch kürzere Beschreibung.

Man könnte vermuten, dass der Quantenchemiker oder die Quantenchemikerin, jedes Mal von neuem, wenn er oder sie die Gleichung $\hat{H}\psi = E\psi$ sieht, die Funktion ψ als eine Lösung dieser Eigenwertgleichung sucht und findet. Dies könnte mit einem „PDE-Solver“ geschehen (PDE für partial differential equation). Konkret läuft die Suche nach der Lösung aber etwas anders ab. Man geht aus von einem gewissen Satz von „Basis-Funktionen“ ϕ_i und schreibt die approximative Lösung als

Glg. 6.1

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

n ist die Anzahl der Basis-Funktionen, c_i sind die komplexen Entwicklungskoeffizienten. Im Rahmen der etwas gründlicheren Behandlung zeigt sich, dass die Basis-Funktionen einen Vektorraum bilden (Abschnitt 18.3). Es gelten die Vektorraum-Axiome und das hat eine Reihe von Vorteilen. Hier verzichten wir auf diese Behandlung und diskutieren lediglich Glg. 6.1.

Nachdem es nur endlich viele Basisfunktionen gibt, kann die Lösung nur eine Näherung sein. Wenn man unendlich viele Basis-Funktionen mitnehmen könnte und dabei diese Funktionen geschickt wählen würde, käme man aber mit Glg. 6.1 der Wahrheit beliebig nah. „Beliebig nah“ meint: Wenn ein maximaler Fehler fest vorgeben ist – sei er auch noch so klein – kann man n Basis-Funktionen angeben – die Zahl n u.U. sehr groß – die es erlauben, ψ_{sol} mit Glg. 6.1 und diesen Basis Funktion mit der geforderten Genauigkeit zu approximieren.

Das Problem verschiebt sich jetzt von der Suche nach der Funktion ψ_{sol} zu der Suche nach den Entwicklungskoeffizienten c_i . Dazu gibt es etablierte Verfahren. Für den Grundzustand führt das Ritz'sche Variationsverfahren (Abschnitt 15.7) weiter.

Sei gegeben ein Zustand $\psi = \sum_i c_i \phi_i$. Was ist dessen Energie? An dieser Stelle löst man sich von der Schrödinger-Gleichung ($\hat{H}\psi = E\psi$) und berechnet die Energie über den Energie-Erwartungswert:

Glg. 6.2

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

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

Glg. 6.3

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

Wer akzeptiert, dass die Lösungen der Schrödinger-Gleichung oft als Summen von anderen Funktionen errechnet werden, kann dem Rest der Vorlesung folgen. Der Hilbert-Raum ist zwar ästhetisch, wird aber hier nicht zwingend benötigt.

7 Das Teilchen im Doppelmulden-Potential, kovalente Bindung

Wir haben in Abschnitt 4.6 den Formalismus, der zu den Orbitalen und Energie-Niveaus führt, am Beispiel des Kastenpotentials demonstriert. Wir bringen ihn im Folgenden ein zweites Mal zur Anwendung und wählen statt des Kastens die Doppelmulde. Das Doppelmulden-Potential ist didaktisch dankbar aus einer Reihe von Gründen:

- Wir können das Problems im Rahmen des Hilbert-Raum-Formalismus abarbeiten und dabei lediglich zwei Basis-Funktionen zugrunde legen. Wir können die Computer-Chemie (auf Ein-Teilchen-Ebene) ablaufen lassen und dabei alle Gleichungen explizit niederschreiben, ohne dass uns die Vielzahl der Funktionen und Indizes ermüden würde.
Hier im Haupttext leiten wir die Energien als Energie-Erwartungswerte her. Im Anhang findet sich eine Behandlung des Problems im Hilbert-Raum-Formalismus (Abschnitt 18.3.4).
- Es kommt zu einer geraden und einer ungeraden Superposition der Ausgangs-Orbitale. Die gerade Superposition hat die geringere Energie.
- Das Potential ist symmetrisch unter $x \rightarrow -x$. Wir können uns an diesem Beispiel die Konsequenzen von Symmetrien klarmachen.
- Eine Überlagerung von symmetrischem und antisymmetrischem Orbital führt zu einem oszillierenden Dipol. Der Zusammenhang zwischen den Auswahlregeln und dem Übergangs-Dipolmoment wird transparent (Abschnitt 7.2).
- Wir können uns die Konsequenz von häufigen Messungen klarmachen. Häufige Messungen sind äquivalent zu häufigen Stößen, wie sie in der flüssigen Phase stattfindet. Sie verlangsamen für das Ammoniak-Molekül den Tunnelprozess zwischen den Mulden (Abschnitt 7.3).
- Die symmetrische Lösung ist im Kontext des H_2^+ -Ions ein bindendes Orbital. Wir gelangen zu einer Erklärung der kovalenten Bindung.

Für die Abschnitte 7.1 – 7.3 wählen wir das Ammoniak-Molekül als Beispiel. 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 vermittlems eines Tunnelprozesses die Mulde wechseln. Dieser Prozess heißt auch „pyramidale Inversion“.⁷⁷ Im ungestörten Ammoniak-Molekül (i.W. einem Ammoniak-Molekül in der Gas-Phase) ist die symmetrische Superposition von „rechts“ und „links“ Eigenfunktion zum Hamilton-Operator mit einem relativ zu „rechts“ oder „links“ abgesenkten Energie-Eigenwert. Die antisymmetrische Kombination hat demgegenüber einen erhöhten Energie-Eigenwert.

Nachdem die symmetrische Kombination eine abgesenkte Energie hat, vermutet man eine Zusammenhang mit der kovalenten Bindung. Diesen Zusammenhang vertiefen wir anhand des zweiten Beispiels, des H_2^+ -Ions (Abschnitt 7.4).

7.1 Symmetrische und antisymmetrische Lösung

Betrachte zunächst zwei Einzelmulden-Potentiale. In Abb. 7.1A wurde dafür das Parabel-Potential gewählt, aber die detaillierte Form dieses Potentials spielt aber für die folgenden Argumente keine Rolle. Es könnten auch zwei rechteckige Kästen oder zwei $1/r$ -Potentiale (wie im H_2^+ -Ion) sein. Abb. 7.1A zeigt als Wellenfunktion die Lösung der Schrödinger-Gleichung zum Parabel-Potential mit der geringsten Energie. Für das Parabelpotential ist der Grundzustand eine Gauß-Funktion. Die höheren Moden interessieren hier nicht. Auch der Umstand, dass der Grundzustand eine Gauß-Funktion ist, interessiert eigentlich nicht.

⁷⁷ Pyramidale Inversion gibt es auch bei vielen anderen Molekülen.

Wenn die Einzelmulde keine Parabel wäre, sondern z.B. ein Rechteck oder ein Coulomb-Potential (ein $-1/r$ -Potential), würde das den unten beschriebenen Formalismus nicht ändern. Dann würde man lediglich die Gauß-Funktion durch eine Sinus-Funktion mit exponentiellen Ausläufern (für das Rechteck-Potential) bzw. durch die Funktion $\exp(-r/a_0)$ (für das Coulomb-Potential) ersetzen.

Ein Doppelmulden Potential liegt zum Beispiel im Ammoniak-Molekül für das Stickstoff-Atom vor.⁷⁸ Die Potentialbarriere zwischen den beiden Mulden ist so niedrig, dass die Lösung aus Abb. 7.1A nicht mehr korrekt ist. Ein Stickstoff-Atom, welches sich zum Zeitpunkt $t = 0$ in der linken Potentialmulde befindet, wird nach einer gewissen Zeit in die rechte Potentialmulde hinüber-tunneln (Abschnitt 4.7). Deshalb ist die Gauß-Funktion zur linken Mulde (der Ausgangszustand) keine Eigenfunktion zum Gesamt-Hamilton-Operator. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung führt zu einer Situation, in der sich das Stickstoff-Atom in beiden Mulden *gleichzeitig* aufhält. Die Wellenfunktion erstreckt sich über beide Mulden.

Man könnte die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung erneut für das Doppelmulden-Potential lösen und die Eigenfunktionen (die Orbitale) bestimmen. Man kann aber auch approximativ vorgehen. Man vermutet, dass die Lösungen im Doppelmulden-Potential in der einen oder anderen Weise mit den Lösungen zu den Einzelmulden-Potentialen verwandt seien. Seien x_L und x_R die beiden Minima der Potential-Landschaft. Die Grundzustände zu den Einzelmulden sind Gauß-Funktionen:

Glg. 7.1

$$\phi_L = \phi_0 \exp\left(-\frac{(x - x_L)^2}{4\sigma^2}\right)$$

$$\phi_R = \phi_0 \exp\left(-\frac{(x - x_R)^2}{4\sigma^2}\right)$$

ϕ_0 ist eine Normierungskonstante. Die Breite der Gauß-Funktion σ kann hier unbestimmt bleiben. Es steht ein Faktor 4 im Nenner (statt der sonst üblichen 2), damit $\rho = |\phi|^2$ zu einer gewöhnlichen Gauß-Funktion wird.

Auf der Suche nach einer einfachen Hypothese könnte man vermuten, dass die Gesamtlösung im Doppelmulden-Potential die Summe der beiden Einzel-Lösungen wäre. Es gibt aber eine zweite Möglichkeit. Es kann auch die *Differenz* der beiden Lösungen zur Einzelmulde sein. Diese beiden Lösungen sind symmetrisch bzw. antisymmetrisch unter Spiegelung am Koordinaten-Ursprung. Die antisymmetrische Lösung ist erlaubt, obwohl das Problem symmetrisch unter $x \rightarrow -x$ ist. Das liegt daran, dass ψ selbst nicht direkt beobachtbar ist, sondern nur $\rho = |\psi|^2$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeits-

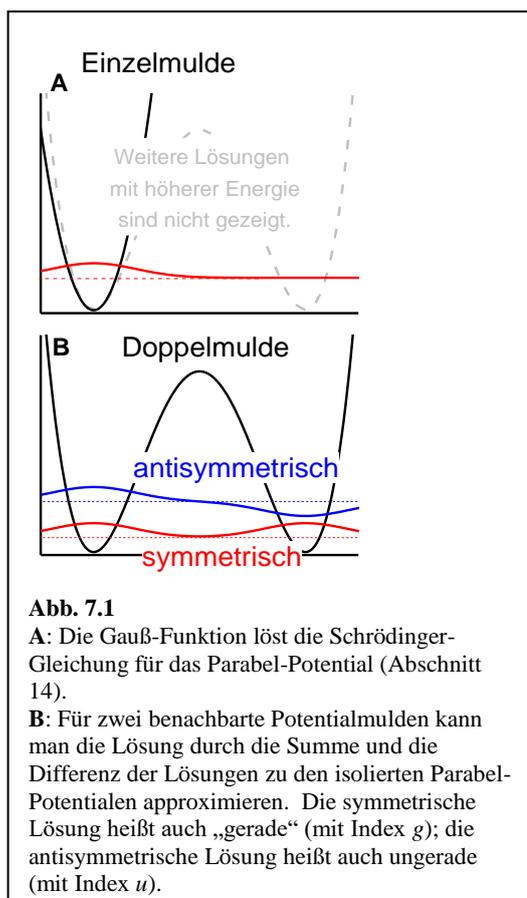


Abb. 7.1
A: Die Gauß-Funktion löst die Schrödinger-Gleichung für das Parabel-Potential (Abschnitt 14).
B: Für zwei benachbarte Potentialmulden kann man die Lösung durch die Summe und die Differenz der Lösungen zu den isolierten Parabel-Potentialen approximieren. Die symmetrische Lösung heißt auch „gerade“ (mit Index g); die antisymmetrische Lösung heißt auch ungerade (mit Index u).

⁷⁸ Das Stickstoff-Atom darf man gemäß der Born-Oppenheimer-Approximation (Abschnitt 14.1) durch eine einzige Wellenfunktion beschreiben, obwohl es aus einem Kern und 14 Elektronen zusammengesetzt ist.

dichte zu einer antisymmetrischen Wellenfunktion ist symmetrisch.⁷⁹ Man bezeichnet man die Summe als „gerade“ und gibt ihr einen Index g . Die Differenz bezeichnet man als „ungerade“ und gibt ihr den Index u .⁸⁰ Man schreibt:

Glg. 7.2

$$\begin{aligned}\Psi_g &= \Psi_{0,g} (\phi_L + \phi_R) \\ \Psi_u &= \Psi_{0,u} (\phi_L - \phi_R)\end{aligned}$$

Beachten Sie: In drei Dimensionen ist die betreffende Symmetrie die *Punktspiegelung* am Koordinaten-Ursprung, nicht etwa eine Spiegelung an einer Ebene. Diese Unterscheidung tritt in einer Dimension nicht auf. Symmetrie-Betrachtungen dieser Art sind von allgemeiner Bedeutung.⁸¹ Moleküle können noch eine Vielzahl weiterer Symmetrien haben. Beispielsweise kann man das Benzol-Molekül an der Mittenebene spiegeln, es (auch mehrfach) um 60° drehen, es an verschiedenen Ebenen senkrecht zur Mittenebene spiegeln und am Ursprung spiegeln. Man klassifiziert Molekül-Orbitale gelegentlich gemäß ihrem Verhalten unter den Symmetrie-Operationen. Symmetrie-Argumente vereinfachen auch das Finden von Auswahlregeln (Abschnitt 7.2) und die Klassifikation von Schwingungsmoden. Zur Behandlung der verschiedenen Symmetrien gibt es einen etablierten mathematischen Formalismus.⁸²

In Abschnitt 18.3.4 wird die Schrödinger-Gleichung (in ihrer Form als Matrix-Gleichung) in den Mittelpunkt gestellt. Diese Darstellung baute auf der Langfassung der formalen Grundlagen auf (Abschnitt 18.3.2). Hier berechnen wir die Energien als Energie-Erwartungswerte. Dabei benutzen wir von Anfang an das Symmetrie-Argument. Der Energie-Erwartungswert der symmetrischen Lösung ist

Glg. 7.3

$$\begin{aligned}E_g &= \frac{\int (\phi_L^* + \phi_R^*) \hat{H} (\phi_L + \phi_R) dx}{\int (\phi_L^* + \phi_R^*) (\phi_L + \phi_R) dx} = \frac{\langle L+R | \hat{H} | L+R \rangle}{\langle L+R | L+R \rangle} = \\ &= \frac{\langle L | \hat{H} | L \rangle + \langle L | \hat{H} | R \rangle + \langle R | \hat{H} | L \rangle + \langle R | \hat{H} | R \rangle}{\langle L | L \rangle + \langle L | R \rangle + \langle R | L \rangle + \langle R | R \rangle}\end{aligned}$$

Die Terme $\langle L | R \rangle$ und $\langle R | L \rangle$ im Nenner sind ungefähr null, denn die beiden Integrale überlappen sich kaum ($\int \psi_L^* \psi_R dx \approx 0$). Die Terme $\langle L | L \rangle$ und $\langle R | R \rangle$ sind 1, denn die Wellenfunktionen sind normiert. Es ergibt sich

Glg. 7.4

$$E_g = \frac{1}{2} (\langle L | \hat{H} | L \rangle + \langle L | \hat{H} | R \rangle + \langle R | \hat{H} | L \rangle + \langle R | \hat{H} | R \rangle)$$

⁷⁹ Beachten Sie in diesem Zusammenhang den Unterschied zwischen „antisymmetrisch“ und „unsymmetrisch“. Eine antisymmetrische Funktion wechselt unter der Operation ($x \rightarrow -x$) ihr Vorzeichen, bleibt aber ansonsten unverändert. Für eine unsymmetrische Funktion ist irgendeine Aussage dieser Art unmöglich.

⁸⁰ So ist es auch in der englischen Literatur.

⁸¹ Man könnte meinen, die antisymmetrische Kombination verletze die Spiegelsymmetrie an der x-Achse, denn die beiden Funktionen ϕ_L und ϕ_R haben verschiedene Vorzeichen. An dieser Stelle kommt die Unbestimmtheit der Phase in der QM ins Spiel. Man könnte die antisymmetrische Funktion mit $\exp(i\pi)$ multiplizieren. Das würde beide Vorzeichen drehen. Diese neue Funktion ist aber experimentell nicht von der Ausgangsfunktion zu unterscheiden. Die Funktionen $\phi_L - \phi_R$ und $\phi_R - \phi_L$ sind in diesem Sinne identisch. Deshalb verletzt die antisymmetrische Kombination die Spiegelsymmetrie nicht.

⁸² Kapitel 11 in P.W. Atkins, J. de Paula: *Physikalische Chemie*

Wir nennen die Terme in gewinkelten Klammern um als H_{LL} , H_{LR} , H_{RL} und H_{RR} . Weiter benutzen wir, dass aus Symmetriegründen gelten muss $H_{LL} = H_{RR}$ und $H_{RL} = H_{LR}$. Es ergibt sich

Glg. 7.5

$$E_g = H_{LL} + H_{LR}$$

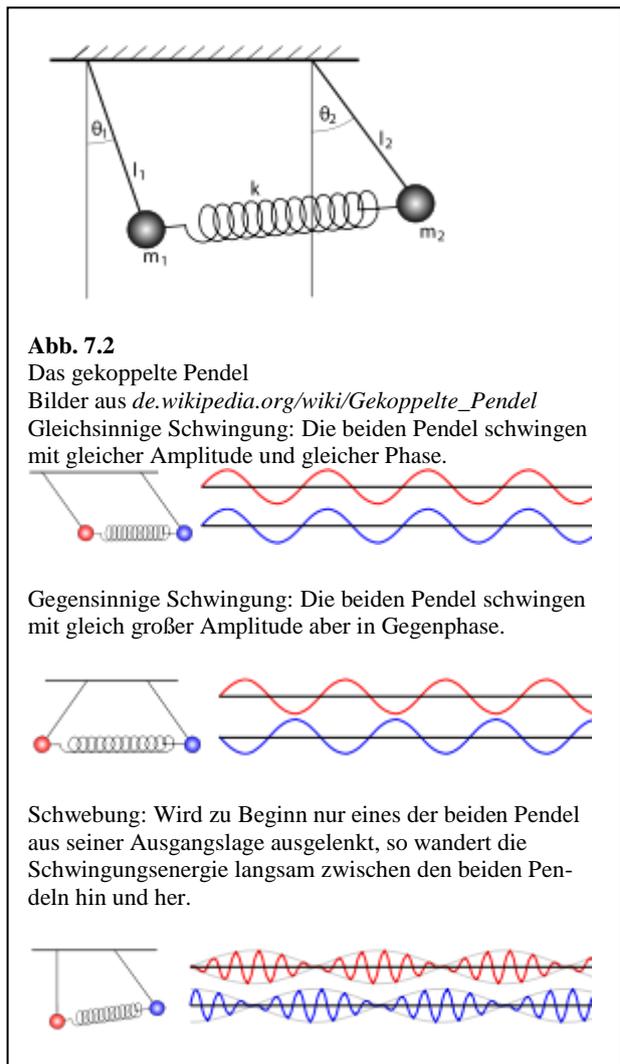
Eine analoge Rechnung ergibt für die antisymmetrische Lösung

Glg. 7.6

$$E_u = H_{LL} - H_{LR}$$

An dieser Stelle muss ein Sachverhalt vom Himmel fallen: H_{LR} ist negativ. Die symmetrische Kombination hat die niedrigere Energie (Abb. 7.1). Der mathematische Beweis, dass H_{LR} negativ ist, ist für die hier gewählte algebraische Form des Doppelmuldenpotentials unhandlich. Wir holen einen weitgehend analogen Beweis im Falle des H_2^+ -Ions nach (Abschnitt 7.4).

Das Doppelmulden-Potential hat ein klassisches Analogon in den gekoppelten Pendeln, dargestellt in Abb. 7.2. 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.



Der Übergang zwischen symmetrischem und antisymmetrischem Zustand des Ammoniaks hat eine gewisse historische Bedeutung in Kontext des Ammoniak-Masers ($\lambda = 12.7$ mm, $\nu = 23.7$ GHz). Man erzeugt zunächst einen Ammoniak-Molekülstrahl. Weil das Molekül im antisymmetrischen Zustand etwas größer ist als das Molekül im Grundzustand, hat es eine leicht verschiedene Polarisierbarkeit (siehe Abschnitt 18.1). In

einem inhomogenen elektrischen Feld teilt sich der Strahl deshalb auf in zwei Teilstrahlen. In dem Teilstrahl, welcher die angeregten Moleküle enthält, besteht „Besetzungs-Inversion“.⁸³ Es kann zu einer stimulierten Emission kommen. Damit ist gemeint, dass ein einfallendes Photon eine Abregung hervorruft, wobei das zweite, emittierte Photon in allen Eigenschaften mit dem stimulierenden Photon übereinstimmt (Abschnitt 16.2). Es entsteht eine kohärente elektromagnetische Welle⁸⁴ (in diesem Fall eine Mikrowelle in einem Mikrowellenresonator). Das Medium *verstärkt* die Welle. Aus einem Verstärker mit Rückkopplung entsteht ein *Oszillator*. Ähnliche Prinzipien liegen dem Laser zugrunde. Der Maser⁸⁵ kann eine Uhr sein. Wichtiger als der Ammoniak-Maser ist heute der Wasserstoff-Maser. Er wird in den Galileo Satelliten eingesetzt. (Die Cäsium-Uhren sind keine Maser.)

Eine abschließende Bemerkung: Wenn man zu den zwei Potentialtöpfen einen dritten hinzufügt spalten beide Niveaus erneut auf und wir erhalten 4 Niveaus (nicht 3). Allgemein ist die Anzahl der Niveaus 2^N (nicht $2 \times N$). Das wichtig, wenn in Metallen sich Elektronen über viele Potentialtöpfe hinweg erstrecken. Dann liegen die vielen Niveaus so dicht, dass man von „Bändern“ spricht.

Merke

- Für symmetrische Doppelmulden-Potentiale kann man aus den Lösungen zu den Einzelmulden-Potentia- len eine symmetrische und eine antisymmetrische approximative Lösung konstruieren.
- Die symmetrische Lösung hat eine geringere Energie, als die Lösung zum Einzelmulden-Potential. Ein ähnliches Ergebnis wird man bei der chemische Bindung finden.
- Das klassische Analogon zum Doppelmulden-Potential ist das gekoppelte Pendel.

7.2 Übergänge zwischen Zuständen, Übergangs-Dipolmoment, Auswahlregeln

Zwischen den Termschemata und der Spektroskopie stehen die *Auswahlregeln* (siehe auch die Ab- schnitte 13.3 und 12). Nicht jeder Pfeil, mit dem man zwei Zustände eines Termschemas verbinden könnte, wird auch als Linie in der IR oder UV-Vis Spektroskopie beobachtet. Es werden nur solche Übergänge beo- bachtet, die mit einem nicht-verschwindenden Übergangs-Dipolmoment verbunden sind. *Das Integral über die Linie ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangs-Dipolmoments.* Dieser Sachverhalt wird im Folgenden begründet.

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 Orbi- tale 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 Phaseninforma- tion) nicht als solche zu erkennen. Etwas mathematischer ausgedrückt ist für ein Orbital die Aufenthalts- wahrscheinlichkeit gegeben als

Glg. 7.7

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

⁸³ Im thermischen Gleichgewicht wäre aufgrund des Boltzmann-Faktors der energetisch tiefere Zustand der häufiger besetzte Zustand. Hier ist es umgekehrt.

⁸⁴ „Kohärent“ meint in diesem Fall insbesondere Phasengleichheit zwischen allen Photonen.

⁸⁵ „Maser“ für „microwave amplification by stimulated emission of radiation“. „Laser“ für „light amplification ...“

Die Zeitabhängigkeit verschwindet bei der komplexen Konjugation von $\exp(-i\omega t)$.

Dies ist anders bei Elektronen, die sich in zwei Orbitalen gleichzeitig aufhalten. Sei die Wellenfunktion zum Zeitpunkt $t = 0$ gegeben als ψ_L (Abb. 7.1). Diese Funktion ist *nicht* Eigenfunktion zum Hamilton-Operator. Wir zerlegen sie nach Eigenfunktionen zum Hamilton Operator:

Glg. 7.8

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

Das Proportional-Zeichen zeigt die Vernachlässigung der Normierung an. Die Ladungsdichte ergibt sich als

Glg. 7.9

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

Wir haben ausmultipliziert und bei den Misch-Termen eine Zeitabhängigkeit gefunden. Nach dem ψ_g und ψ_u beide reell sind, können wir über die komplexe Konjugation (die Sterne) hinweggehen. Wir führen die Variable $\Delta\omega = \omega_u - \omega_g$ ein. Weiter nutzen wir die Euler-Gleichung (Glg. 4.5) und erhalten

Glg. 7.10

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

Abb. 7.3 illustriert die Situation. Bei $t = 0$ ist das Partikel links, bei $t = \pi/\Delta\omega$ ist das Partikel rechts, usw. Das Partikel oszilliert zwischen beiden Potentialtöpfen hin und her. Die Frequenz der Oszillation ist gerade die Differenz der Frequenzen der geraden und der ungeraden Lösung. Diese oszillierende Ladung ist nichts anderes als eine Dipol-Antenne, welche mit der Frequenz $\Delta\omega$ schwingt.

Das wirft die Frage auf, wie man das Dipolmoment einer (oszillierenden) Ladungsverteilung ermittelt. Auf mathematischer Ebene erfolgt dies mit dem Dipoloperator. Der Dipol-Operator ist

Glg. 7.11

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

Das Dipolmoment wurde als Vektor geschrieben, weil es drei Komponenten gibt ($\mu_{el,x}$, $\mu_{el,y}$ und $\mu_{el,z}$) hat. Wir errechnen das oszillierende Dipolmoment des Ammoniak-Moleküls:

Glg. 7.12

$$\begin{aligned} \mu(t) &= \frac{1}{4} \left\langle \psi_g^* e^{-i\omega_g t} + \psi_u^* e^{-i\omega_u t} \left| qx \right| \psi_g e^{i\omega_g t} + \psi_u e^{i\omega_u t} \right\rangle \\ &= \frac{1}{4} \left\langle \psi_g^* e^{-i\omega_g t} \left| qx \right| \psi_g e^{i\omega_g t} \right\rangle + \frac{1}{4} \left\langle \psi_u^* e^{-i\omega_u t} \left| qx \right| \psi_u e^{i\omega_u t} \right\rangle + \\ &\quad \frac{1}{4} \left\langle \psi_g^* e^{-i\omega_g t} \left| qx \right| \psi_g e^{i\omega_g t} \right\rangle + \frac{1}{4} \left\langle \psi_u^* e^{-i\omega_u t} \left| qx \right| \psi_g e^{i\omega_g t} \right\rangle \\ &= 0 + 0 + \left\langle \psi_u \left| qx \right| \psi_g \right\rangle \cos(\Delta\omega t) = \propto \mu_{TDM} \cos(\Delta\omega t) \end{aligned}$$

Der Faktor $1/4$ entsteht wegen $\psi_L \approx (\psi_g + \psi_u)/2$. Beachten Sie, dass der Dipolmoment-Operator ein q enthält statt einem $-e$ (vergleiche Glg. 8.52). q ist die Partialladung des Stickstoff-Atoms im Ammoniak-Molekül. Im letzten Schritt wurde das Übergangs-Dipolmoment μ_{TDM} eingeführt:

Glg. 7.13

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

Es gibt noch ein Problem. Für das Doppelmulden Potential ist einsichtig, dass die oszillierende Ladungsverteilung ein oszillierendes Dipolmoment darstellt. Das ist nicht immer so. Es könnte für andere Moleküle z.B. auch ein oszillierendes Quadrupolmoment sein. Nur wenn die Ladungsverteilung in der Tat ein oszillierender elektrischer Dipol ist, sind Absorption und Emission effizient. Für oszillierende magnetische Dipole oder oszillierende elektrische Quadrupole kommt es ebenfalls zur Absorption und Emission, aber der Prozess ist weniger effizient.

Nur wenn das Übergangs-Dipolmoment ungleich null ist, bildet der Übergangszustand zwischen den Zuständen 1 und 2 eine elektrische Dipol-Antenne.⁸⁶ Nur dann koppelt der Übergangszustand an elektromagnetische Dipolstrahlung an. Der Vorgang der „Ankoppelung“ zwischen einem oszillierenden Dipolmoment und einem elektrischen Feld, welches bei der gleichen Frequenz oszilliert, wird in z.B. in Quelle 87 vorgerechnet. Nur wenn es zwischen zwei Zuständen ein nicht-verschwindendes Übergangs-Dipolmoment gibt, induziert die Strahlung einen Übergang. Dann unterliegen Absorption und stimulierte Emission ganz ähnlichen Regeln. Insbesondere ist die Übergangswahrscheinlich proportional zum Betragsquadrat des Übergangs-Dipolmoments. Wenn das Übergangs-Dipolmoment verschwindet, heißt der Übergang „verboten“.⁸⁸ Andernfalls heißt er „erlaubt“ (genauer: „elektrisch-Dipol-erlaubt“).

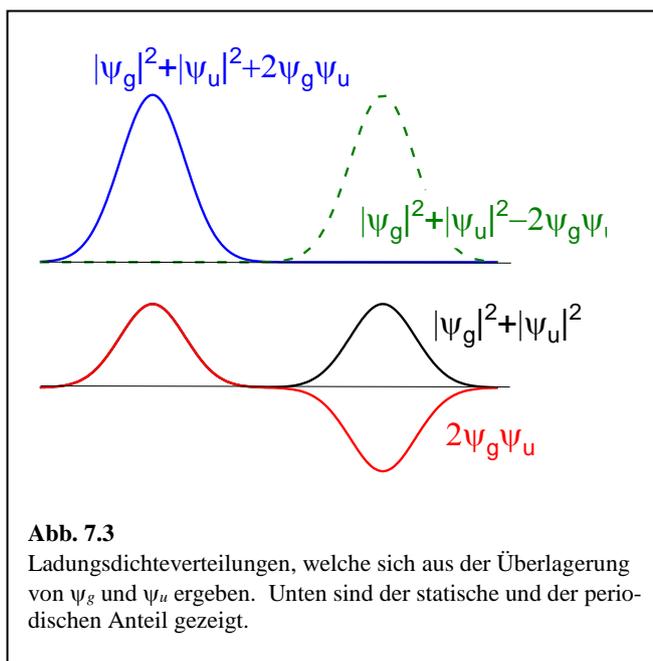


Abb. 7.3
Ladungsdichteverteilungen, welche sich aus der Überlagerung von ψ_g und ψ_u ergeben. Unten sind der statische und der periodische Anteil gezeigt.

Übungsaufgabe: Zeigen Sie, dass der Übergang $2 \leftarrow 0$ für das Kastenpotential verboten ist. Benutzen Sie, dass eine Integral über eine ungerade Funktion verschwindet.

Einige Randbemerkungen:

- 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

⁸⁶ Wir werden später auch das permanente Dipolmoment behandeln (Glg. 8.52). Dort wird unter dem Integral zwei Mal die dieselbe Wellenfunktion eingesetzt.

⁸⁷ qudev.phys.ethz.ch/content/science/BuchPhysikIV/PhysikIVch15.html

⁸⁸ Ein interessantes Detail zu verbotenen Übergängen ist in de.wikipedia.org/wiki/Nebulium berichtet. Man fand in der Astronomie Spektrallinien, die man von der Erde nicht kannte. In manchem Molekülwolken sind Stöße zwischen Molekülen so selten, dass bestimmte, ebenfalls sehr seltene (will sagen: sehr schwach erlaubte) Übergänge der Stoßabregung zuvorkommen können.

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.

- Eine Auswahlregel bezieht sich stets auf einen Übergang *und* auf eine bestimmte Spektroskopie-Form. Die Auswahlregel sagt aus, welche Linien an die betreffende Anregung ankoppeln. Die Natur der externen Anregung ist in der IR-Spektroskopie (elektrische Dipol-Übergänge) und der Raman-Spektroskopie verschieden.⁸⁹ Deshalb gibt es für verschiedene Spektroskopie-Formen verschiedene Auswahlregeln. Für die Raman-Spektroskopie werden die Auswahlregeln nicht mit dem Dipol-Operator ausgerechnet; für die IR-Spektroskopie schon. Oft (nicht immer) sind Schwingungsübergänge entweder „Raman-aktiv“ oder „IR-aktiv“.
- Für die IR-Spektroskopie kann man sich anhand klassischer Argumente klar machen, ob es ein nicht-verschwindendes Übergangs-Dipolmoment gibt. Das ist genau dann der Fall, wenn mit der Schwingung ein oszillierendes Dipolmoment verknüpft ist.
- Die räumliche Nähe der beiden Potentialmulden *koppelt* die beiden Zustände ψ_L und ψ_R . Das hat zwei verschiedene Konsequenzen. Erstens sind die neuen Energie-Eigenzustände 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 ψ_L und ψ_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 auch bei der „Spin-Bahn-Kopplung“ (Abschnitt 11). 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 anfangs ganz beim Spin liegt ist anfangs die Phosphoreszenz verboten. Durch den Übertrag auf die Bahn wird sie ermöglicht. Denselben Zusammenhang macht sich in der NMR bei der COSY-Methode zunutze. Kopplungen zwischen Spins sieht man als Aufspaltung in den Spektren. Bei unübersichtlichen Spektren ist es hilfreich, stattdessen die Rate der Übertragung der Magnetisierung von einem Spin auf den gekoppelten Spin zu analysieren.

Merke

- Für Orbitale ist die Ladungsverteilung stationär. Nur eine Überlagerung von verschiedenen Orbitalen führt zu oszillierenden Ladungsverteilungen.
- Wenn die oszillierende Ladungsverteilung mit einem Übergangs-Dipolmoment verknüpft ist, bildet der Übergangs-Zustand eine elektrische Dipol-Antenne. Dann ist der betreffende Übergang „elektrisch-Dipol-erlaubt“.

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

Wir haben jetzt das Beispiel-Material zur Verfügung, um einen besonderen Aspekt der Messung zu besprechen. Messungen nehmen bisweilen einen systematischen (statt zufallsbestimmten) Einfluss auf die Entwicklung des System. Dieser Effekt ist verschieden von der unkontrollierten Verschiebung der Phase, welche sich ebenfalls einstellt.

⁸⁹ Eine Schwingung ist Raman-aktiv, wenn sich die Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung ändert.

Etwas lax formuliert: In der klassischen Welt braucht ein Gefängnis einen Zaun. In der Quantenwelt reicht es, wenn der Wärter den Gefangenen konsequent anstarrt. Allein die Vielzahl dieser Messungen führt zur (Quanten-)Lokalisation.

Es befinde sich das Teilchen anfangs im linken Potentialtopf. Solange keine Messung erfolgt, kommt die Ein-Teilchen-Schrödinger-Gleichung zur Anwendung und das Teilchen tunnelt zwischen beiden Töpfen hin und her. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zum Zeitpunkt t im anderen (rechten) Topf anzutreffen, $p_R(t)$, ist gegeben als

Glg. 7.14

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

Mit $\psi_L(t)$ ist die Funktion gemeint, welche als Anfangs-Bedingung die Funktion ψ_L hat. Diese Wellenfunktion bildet den oszillierenden Dipol (Abschnitt 7.2). Auswertung von Glg. 7.14 ergibt

Glg. 7.15

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

$\Delta\omega$ 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. 7.16

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

Wir beschränken uns im Folgenden auf kleine Zeiten $t^* \ll \Delta\omega^{-1}$. Für $t < t^*$ könnten wir den Sinus in Glg. 7.15 entwickeln als

Glg. 7.17

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

Wir verändern den Prozess nun dahingehend, dass wir zwischen $t = 0$ und $t = t^*$ die Position des Teilchens N mal messen. Sei der zeitliche Abstand zwischen den Messungen stets gleich und gegeben durch $\tau = t^*/N$. Jede Messung kann grundsätzlich zwei Ergebnisse haben, nämlich „L“ (im linken Potentialtopf) oder „R“ (im rechten Potentialtopf). Die Wahrscheinlichkeiten $p_R(\tau)$ ist gegeben als $(\Delta\omega\tau/2)^2$. Jede Messung setzt

die Uhr zurück. Sei die Tunnelwahrscheinlichkeit so klein, dass nach dem Zurücksetzen der Uhr immer noch fast alle Mitglieder des Ensembles links sind. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen nach der zweiten Messung (zur Zeit $t = 2\tau$) rechts vorzufinden, $p_R(2\tau)$, gerade doppelt so groß wie die Wahrscheinlichkeit nach einer einzelnen Messung:

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

Glg. 7.18

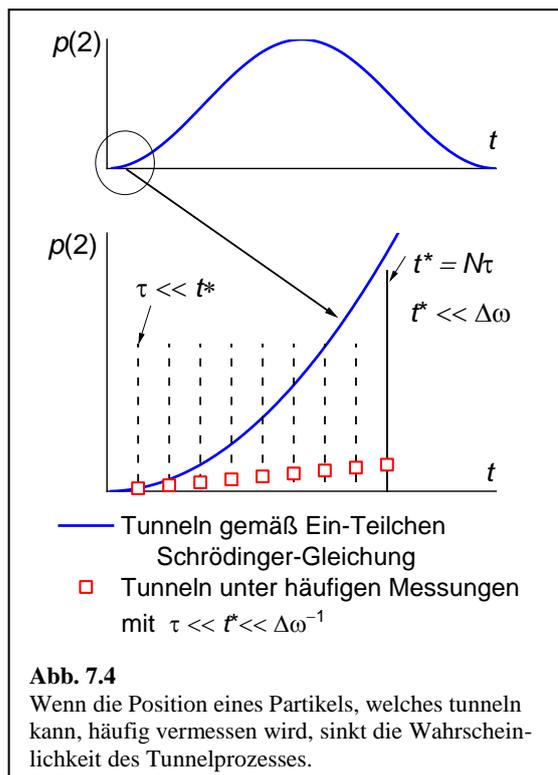
Achtung: Die Wahrscheinlichkeit hat sich verdoppelt, nicht vervierfacht, wie dies gemäß der Ein-Teilchen-Schrödinger-Gleichung zu erwarten gewesen wäre. Wenn zum Beispiel 10 000 Partikel untersucht werden und nach einer Mikrosekunde 1 Partikel getunnelt ist, wird für alle anderen 9 999 Partikel die Uhr zurückgesetzt, denn diese wurden ja auch vermessen. Nach einer weiteren Mikrosekunde wird – im Mittel – wieder ein Partikel tunneln.

Wenn die Partikel nicht durch eine Messung gestört worden wären, wären in den ersten zwei Mikrosekunden vier Partikel getunnelt. Der Sachverhalt ist in Abb. 7.4 illustriert. Erstens wird aus dem quadratischen Anstieg der Wahrscheinlichkeit ein linearer Anstieg. Zweitens ist die Steigung dieses linearen Anstiegs umso kleiner, je kürzer die Intervalle zwischen den Messungen sind. Im Grenzfall von $\tau \rightarrow 0$ findet das Tunneln gar nicht mehr statt.

Dies ist der Watchdog-Effekt. Er führt auch den Namen „Quanten-Zeno-Effekt“. Der Effekt ist alles andere als eine akademische Spielerei. Häufige Messungen (häufige Wechselwirkungen) reduzieren die Häufigkeit des Tunnelns. Für das Ammoniak-Moleküle (allgemeiner: für tertiäre Amine) unterdrücken sie es meist nicht vollständig. Das sieht man daran, dass tertiäre Amine (NR_3 wobei die Reste R alle verschieden sind) niemals Enantiomeren-rein vorliegen. Das Tunneln macht aus einem Molekül stets sein Spiegelbild.

In Flüssigkeiten kommt es häufig zu Messungen. Deshalb sind Quanteneffekte von untergeordneter Bedeutung und die Rechenmethode der „Molekulardynamik“ (Abschnitt 15.6) führt oft zum Erfolg. Tunneln kommt aber vor, wie man auch vom Grotthuß-Mechanismus weiß.⁹⁰ Selbst wenn es zum Tunneln kommt, wird nach einem Tunnel-Prozess in Flüssigkeiten bald eine Messung das Ergebnis festgestellt und dabei die Phase zufällig verändert. Deswegen bilden sich die symmetrische oder die antisymmetrische Überlagerung nicht aus.⁹¹

Ein mit dem watchdog-Effekt verwandtes Verhalten tritt im Kontext der Absorption auf. Die Absorption ist hier ein Übergang zwischen zwei Zuständen in Gegenwart eines Lichtfeldes. Sie übernimmt die



⁹⁰ Die elektrische Leitfähigkeit von Wasser und Eis ist hoch, weil die Protonen, die in H-Brücken eingebunden sind, durch die betreffenden Barrieren tunneln und so zum Ladungstransport beitragen.

⁹¹ Solche symmetrische und die antisymmetrische Überlagerungen kommen bei sehr kalten Gläsern vor. Einzelne Atome oder Atomgruppen tunneln zwischen zwei benachbarten Mulden hin und her. Die sich ergebenden „two-level-systems“ machen sich in der Wärmekapazität der betreffenden Materialien bemerkbar.

Rolle des Tunnelns in den obigen Argumenten. Wenn eine Absorption i.w. „unbeobachtet“ erfolgt, ist die betreffende Linie scharf und die Absorptions-Wahrscheinlichkeit im Zentrum der Linie hoch. Wenn das betreffende Molekül vielfachen Wechselwirkungen (Messungen, z.B. durch Stöße) unterworfen wird, wird die Linie breiter und dabei sinkt die Absorptionswahrscheinlichkeit im Zentrum der Linie. (Das Integral über die Linie bleibt unverändert, weil gleichzeitig die Linienbreite steigt, Glg. 13.9). Diese verringerte Übergangswahrscheinlichkeit entspricht der reduzierten Tunnelwahrscheinlichkeit in den Argumenten oben.

Von noch fundamentalerer Bedeutung ist ein ähnlicher Effekt bei der Bewegung von Wellenpaketen in Materie. Normalerweise zerfließen Wellenpakete im Laufe der Zeit. Das kann man mathematisch zeigen; man kennt es aber auch von Wasserwellen auf einem Teich. Wellenpakete in Materie werden – bedingt durch die vielfachen Wechselwirkungen – häufig vermessen. Nach einer Messungen ist das Teilchen in den allermeisten Fällen ungefähr da, wo vor der Messung die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am höchsten war. Lediglich die Verbreiterung der Wellenfunktion, welche nach dem letzten Stoß eingesetzt hatte, ist nach der Messung zurückgesetzt. So behalten die Wellenpakete in etwa ihre Gestalt und dürfen als klassische Teilchen betrachtet werden. Man spricht in diesem Kontext auch von „Lokalisation“.

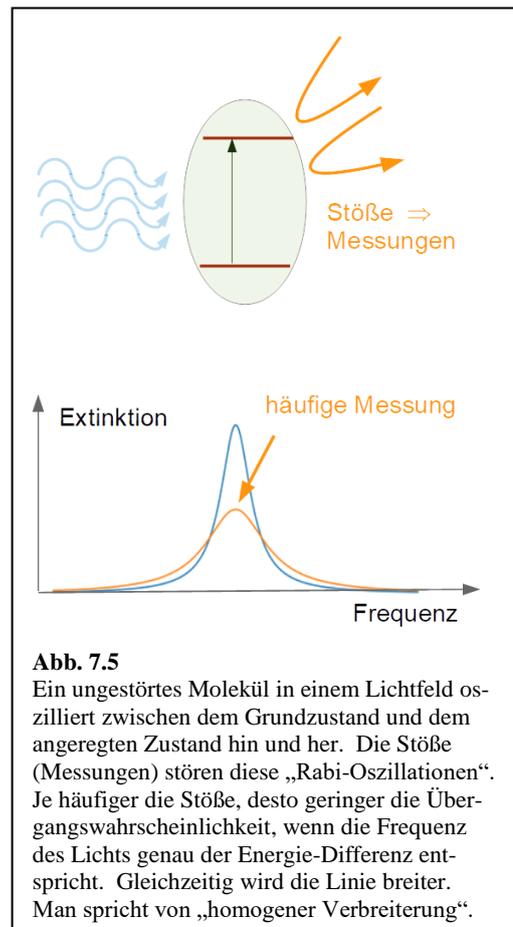


Abb. 7.5
 Ein ungestörtes Molekül in einem Lichtfeld oszilliert zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand hin und her. Die Stöße (Messungen) stören diese „Rabi-Oszillationen“. Je häufiger die Stöße, desto geringer die Übergangswahrscheinlichkeit, wenn die Frequenz des Lichts genau der Energie-Differenz entspricht. Gleichzeitig wird die Linie breiter. Man spricht von „homogener Verbreiterung“.

Merke

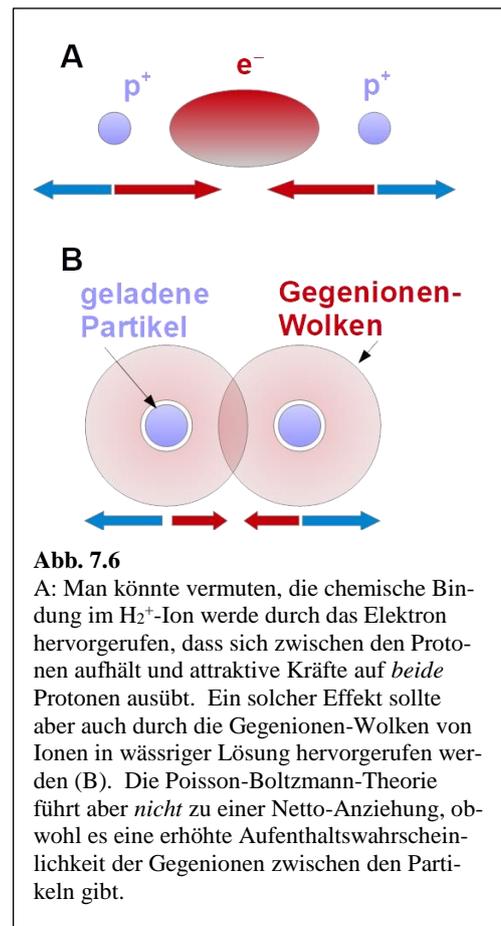
- Häufige Messungen führen zu klassischem Verhalten.
- Weil in der flüssigen Phase Moleküle häufig vermessen werden, lässt sich ihr Verhalten gut klassisch beschreiben.

7.4 Die kovalente Bindung

Bevor wir die kovalente Bindung vertieft behandeln, sei daran erinnert, dass die ionische und die metallische Bindung zu Bindungs-Energien in ähnlicher Größenordnung (einige 100 kJ/mol) führen wie die kovalente Bindung. Die ionische Bindung beruht darauf, dass Ladung von einem elektropositiven zu einem elektronegativen Atom übertragen wird und dass die so entstandenen Ionen sich über die Coulomb-Wechselwirkung anziehen. Die metallische Bindung entsteht vor allem durch die Delocalisations-Energie, welche gewonnen wird, wenn elektropositive Atome ihre Valenz-Elektronen an ein quasi-freies Elektronengas abgeben. Die *kovalente Bindung* ist insofern besonders interessant, als sie stets lokalisiert und gerichtet ist. Außerdem führt sie im Zusammenspiel mit der Oktett-Regel oft zu kleinen Molekülen. Im Unterschied dazu erzeugen die ionische Bindung und die metallische Bindung oft makroskopisch große Kristalle. Kleine Moleküle sind wichtig für das Entstehen von Komplexität, z.B. auch in der Natur.

Die Behandlung des Doppelmulden-Potentials kann auch – auf einer einfachen Ebene – die chemische Bindung von z.B. dem H_2^+ -Ion mathematisch nachbilden. Beim H_2^+ -Ion argumentiert man gerne nahe an der Anschauung mit der potentiellen Energie. Für die symmetrische Lösung wirkt das bindende Orbital mit seiner erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Protonen wie ein „Klebstoff“ zwischen den beiden Protonen (Abb. 7.6A). Dieses Argument macht keinen Gebrauch von der QM und man fragt sich deshalb, ob es klassische Objekte gibt, auf die dieses Argument ebenfalls Anwendung finden könnte. Es gibt einen starken Kandidaten für ein solches System: Es ist grundsätzlich vorstellbar, dass sich zwei gleichsinnig geladene Ionen in wässriger Lösung anziehen würden, weil sich die Gegenionenwolke (genauso wie das Elektron im H_2^+ -Ion) vermehrt in dem Raum zwischen beiden Ionen befindet und so eine „klebende“ Wirkung entfalten kann (Abb. 7.6B). Eine solche Netto-Anziehung zwischen gleichsinnig geladenen Ionen ist postuliert worden und es gibt in speziellen Systemen sogar Evidenz für eine solche Anziehung. Es gibt diese Evidenz sowohl aus dem Experiment, als auch aus Molekulardynamik-Simulationen. Diese Studien haben aber gezeigt, dass die Netto-Anziehung wirklich nur in sehr speziellen Situationen zum Tragen kommt (in denen weitere Kräfte eine Rolle spielen). Das Modell, welches man normalerweise zum Ansatz bringen würde (die sogenannte Poisson-Boltzmann-Theorie), führt *nicht* zu einer solchen Netto-Anziehung. Dieser Vergleich führt vor Augen, wie wesentlich die QM für die Erklärung der kovalenten Bindung ist.

Dass das „Klebstoff-Argument“ auf gleichsinnig geladene Ionen in Wasser eben *keine* Anwendung findet, hat einen tiefliegenden Grund. Betrachte zwei positive geladene Na^+ -Ionen (entsprechend den Protonen im H_2^+ -Ion) und ein negativ geladenes Cl^- -Ionen (entsprechend dem Elektron im H_2^+ -Ion). Es kann durchaus zu einem Übergang des Cl^- -Ions von rechts nach links (in der Regel thermisch aktiviert, im Prinzip auch durch Tunneln) kommen. Die Messprozesse sind aber so häufig, dass die relative Phase der betreffenden Teil-Amplituden stark schwankt und dass stets beantwortbar ist, ob sich das Cl^- -Ion rechts oder links befindet. Man muss die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für rechts und links separat bilden:



$$\rho = \frac{1}{2}(\rho_R + \rho_L) = \frac{1}{2}(|\phi_R|^2 + |\phi_L|^2)$$

Aus dem gleichen Grund ist der Energie-Erwartungswert gegeben als

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}(\langle E \rangle_R + \langle E \rangle_L) = \frac{1}{2}(\langle \phi_R | \hat{H} | \phi_R \rangle + \langle \phi_L | \hat{H} | \phi_L \rangle)$$

Die beiden Einträge in Glg. 7.20 entsprechen den Diagonaltermen H_D in der Hamilton-Matrix (Glg. 18.43). Es fehlen Mischterme von der Form $\langle \phi_L | H | \phi_R \rangle$. Diese Mischterme entsprechen den Nebendiagonal-Elementen in Glg. 18.43. Der Term δ in Glg. 18.43 senkte die Energie der symmetrischen Superposition. Man kann die Mischterme als „Interferenz-Terme“ auffassen. Sie existieren nur, wenn es phasenstabile Superposition von ϕ_L und ϕ_R gibt. Wenn häufige Messprozesse die relative Phase stören, mitteln sich die Mischterme über die Zeit zu Null. Die kovalente Bindung ist ein Quanteneffekt.

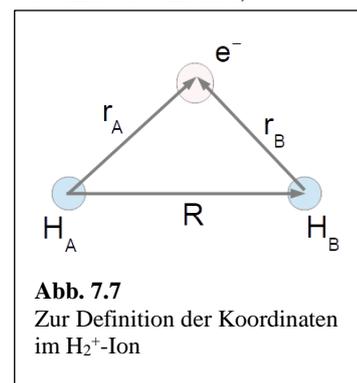
Dieses Argument wird im Folgenden vertieft. Wir behandeln die einfachste chemische Bindung, nämlich das H_2^+ -Ion. In diesem Molekül gibt es nur ein Elektron, also kein bindendes Elektronenpaar. Man könnte der Meinung sein, das H_2 -Molekül (mit zwei Elektronen) sei wichtiger als das H_2^+ -Ion. Bei der Behandlung des H_2 -Moleküls treten zwei Komplikation auf, denen wir ausweichen. Zunächst müssten wir uns über Wechselwirkungen zwischen beiden Elektronen Gedanken machen. Weiterhin gibt es das Problem der Ununterscheidbarkeit. Eine „verbotene Frage“ wird sich als wesentlich für die Bindung im H_2^+ -Ion herausstellen, nämlich die Frage: „Befindet sich das Elektron rechts oder links?“ Im Falle von zwei Elektronen gibt es eine weitere verbotene Frage, nämlich: „Welches Elektron ist rechts, welches Elektron ist links?“ Diese zweite verbotene Frage ist ebenfalls von Bedeutung. Sie führt zu der sogenannten Austausch-Wechselwirkung. Wie gesagt: Wir weichen diesem Themenkomplex (behandelt in Abschnitt 15) für den Moment aus. Die eine verbotene Frage ist „rechts oder links?“ bezogen auf *ein* Elektron.

Im Unterschied zur Behandlung des Ammoniaks in Gas-Phase betrachten wir nun den Nenner in der Berechnung des Energie-Erwartungswerts etwas genauer. Außerdem rechnen wir Terme H_{LL} und H_{LR} aus, wobei die Terme gleich H_{AA} und H_{AB} heißen werden. Abb. 7.7 zeigt die betrachtete Geometrie. Wir ändern die Terminologie, so dass wir Anschluss an Referenz 92 gewinnen ($x \rightarrow r, L,R \rightarrow A,B, \dots$).

Die beiden Protonen befinden sich im Abstand R . Dieser Abstand sei fest.⁹³ Die Abstände des Elektrons zu den Protonen A und B sind r_A und r_B . Der Hamilton-Operator für den elektronischen Anteil ist

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{el}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right)$$

Glg. 7.21



⁹² Engel, T.; Reid, P. *Physical Chemistry*; Pearson, 2006.

⁹³ Der feste Abstand zwischen den Kernen ist der Inhalt der Born-Oppenheimer-Näherung, Abschnitt 14.1.

(Zu diesem Hamilton-Operator wird später noch die Abstoßung zwischen den Protonen addiert werden.) Als Basis des Hilbert-Raums wählen wir die 1s-Orbitale der hypothetischen einzelnen Wasserstoff-Atome, gegeben als

Glg. 7.22

$$\phi_A = \phi_0 \exp\left(-\frac{r_A}{a_0}\right), \quad \phi_B = \phi_0 \exp\left(-\frac{r_B}{a_0}\right)$$

ϕ_0 ist die Normierungskonstante. Wir versuchen, Molekül-Orbitale durch lineare Kombination von Atom-Orbitalen zu konstruieren. Dieses Verfahren führt den Namen „Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)“. Wir greifen auf lediglich zwei Atomorbitale zurück und erhalten:

Glg. 7.23

$$\phi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

Beachten Sie: Die Superposition findet nicht etwa auf der Ebene der Wahrscheinlichkeitsverteilungen $\rho = |\psi|^2$ statt, so wie man dies klassisch vermuten würde. Die Superposition findet auf der Ebene der Wellenfunktionen (in diesem Kontext auch „Wahrscheinlichkeits-Amplituden“ genannt) statt. Diese selbe Besonderheit spielt auch bei der Beugung am Doppelspalt die zentrale Rolle. Das „Resonanz-Integral“ weiter unten ist im Kern ein Interferenz-Term.

Wir machen uns erneut das Symmetrie-Argument zu Nutze. Es muss gelten $c_B = \pm c_A$. Die beiden Funktionen heißen „gerade“ und „ungerade“. Die gerade und die ungerade Funktion sind:

Glg. 7.24

$$\psi_g = \phi_A + \phi_B$$

$$\psi_u = \phi_A - \phi_B$$

Beachten Sie: Die Funktionen ψ_g und ψ_u sind hier *nicht* normiert. Wir machen an dieser Stelle einen Vorgriff zu Abschnitt 15.7 und führen den Ritz-Koeffizienten ein. Der Ritz-Koeffizient ist i.W. der Energie-Erwartungswert des Orbitals. Er ist gegeben als

Glg. 7.25

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Der Nenner ist nicht trivialerweise eins, weil die Funktion ψ hier nicht normiert ist. Wir beschränken uns im Folgenden auf die gerade Superposition. Für den Zähler des Ritz-Quotienten (Glg. 15.1) finden wir

Glg. 7.26

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H}_{el} | \psi \rangle &= \int (\phi_A^* + \phi_B^*) \hat{H}_{el} (\phi_A + \phi_B) d^3x \\ &= \int \phi_A \hat{H}_{el} \phi_A d^3x + \int \phi_B \hat{H}_{el} \phi_B d^3x + \int \phi_A \hat{H}_{el} \phi_B d^3x + \int \phi_B \hat{H}_{el} \phi_A d^3x \\ &= H_{AA} + H_{BB} + H_{AB} + H_{BA} = 2(H_{AA} + H_{AB}) \end{aligned}$$

In Zeile 2 wurden die Sterne weggelassen, weil ϕ_A und ϕ_B reell sind. In Zeile 3 wurden zunächst lediglich neue Variablen für die Integrale aus Zeile 2 eingeführt. Danach wurde die Symmetrie ausgenutzt ($H_{BB} = H_{AA}$, $H_{AB} = H_{BA}$).

Für den Nenner des Ritz-Quotient finden wir

Glg. 7.27

$$\begin{aligned}\langle \psi | \psi \rangle &= \int (\phi_A^* + \phi_B^*) (\phi_A + \phi_B) d^3x \\ &= \int \phi_A \phi_A d^3x + \int \phi_B \phi_B d^3x + \int \phi_A \phi_B d^3x + \int \phi_B \phi_A d^3x \\ &= 2(1 + S)\end{aligned}$$

In Zeile 3 wurde ausgenutzt, dass ϕ_A und ϕ_B einzeln normiert sind. Das Integral von $\phi_A \phi_B$ wurde umbenannt zu S . S heißt auch „Überlapp-Integral“. Der Ritz-Quotient ist also

Glg. 7.28

$$\langle E_g \rangle = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}$$

Wir benutzen den Hamilton-Operator aus Glg. 7.21, um weitere Aussagen über H_{AA} und H_{AB} zu treffen. Für H_{AA} findet man

Glg. 7.29

$$\begin{aligned}H_{AA} &= \int \phi_A \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{el}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) \phi_A d^3x \\ &= \int \phi_A \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{el}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right) \phi_A d^3x - \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \phi_A^2 d^3x \\ &= E_{1s} - J\end{aligned}$$

In Zeile 3 wurde benutzt, dass der erste Term in Zeile 2 gerade die Energie des atomaren 1s-Zustandes ist. Der zweite Term wurde umbenannt in J . J ist das „Coulomb-Integral“. J ist die Energie, die sich aus der Anziehung eines Elektrons bei A durch den Kern B ergibt. Für H_{AB} findet man

Glg. 7.30

$$\begin{aligned}H_{AB} &= \int \phi_B \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{el}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right) \phi_A d^3x + \int \phi_B \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) \phi_A d^3x \\ &= \int \phi_B E_{1s} \phi_A d^3x - \int \phi_B \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \phi_A d^3x \\ &= E_{1s} S - K\end{aligned}$$

In Zeile 2 wurde benutzt, dass ϕ_A Eigenfunktion zu dem ersten Operator in Zeile 1 ist. Der Eigenwert ist E_{1s} . Der zweite Term in Zeile 2 wurde in Zeile 3 zu K umbenannt. K ist das „Resonanz-Integral“.

Wir berechnen nun die Energie-Verschiebung, welche sich durch die Bindung ergibt. Dazu müssen wir zunächst die Energie des einzelnen Atoms von der Energie des gebunden Systems abziehen. Weiterhin müssen wir die elektrostatische Abstoßung zwischen den Protonen berücksichtigen. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Delta E_{g,tot} &= \frac{E_{1s} - J + (E_{1s}S - K)}{1 + S} - E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \\ &= \frac{-J - K}{1 + S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}\end{aligned}$$

Dies ist das Endergebnis. $\Delta E_{g,tot}$ und $\Delta E_{u,tot}$ als Funktion des Abstands R sind in Abb. 7.9 gezeigt. (Für $\Delta E_{u,tot}$ drehen sich in Glg. 7.31 einige Vorzeichen.) Das Minimum von $\Delta E_{g,tot}$ liegt bei -1.77 eV, zu vergleichen mit dem experimentellen Wert von -2.77 eV. Man möchte also nicht von quantitativer Übereinstimmung reden. Dies war bei Verwendung von lediglich zwei Basis-Funktionen auch nicht zu erwarten. Gemäß dem Ritz'schen Variationsprinzips wird die errechnete Energie sinken, wenn man mehr Orbitale (z.B. diejenigen p-Orbitale, welche entlang der Bindungsrichtung orientiert sind) in die Rechnung miteinbezieht. Man wird sich dann der Wahrheit „von oben“ annähern.

Betrachtung von Glg. 7.29 und Glg. 7.30 zeigt, dass erstens sowohl J als auch K positiv sind und dass zweitens K größer ist als J . Der Potential-Term im Coulomb-Integral nimmt große Werte bei $r = r_B$ an. Dort ist die Gewichtsfunktion gegeben als $\phi_A^2 \propto \exp(-r_B/a_0)^2$. Das Resonanz-Integral enthält an derselben Stelle den Term $\phi_A\phi_B \propto \exp(-r_B/a_0)$. Das Coulomb-Integral enthält das Quadrat einer kleinen Größe, das Resonanz-Integral enthält die kleine Größe nur linear. Das Resonanz-Integral ist größer und spielt die entscheidende Rolle. Es entspricht dem Nebendiagonal-Element in Glg. 18.43. Das Coulomb-Integral beschreibt die – auch klassisch verständliche – Anziehung des Elektrons bei r_A durch den Kern bei r_B . Diese Anziehung gibt es. Es gibt den „Klebstoff-Effekt“. Diese Anziehung ist aber in etwa so groß wie die Abstoßung zwischen den beiden Kernen. Deshalb führt das Coulomb-Integral allein nicht zu Bindung. Das Resonanz-Integral ist die Konsequenz der Tatsache, dass sich das Elektron bei beiden Kernen gleichzeitig aufhält. Es handelt sich um einen nur im Quanten-Kontext verständlichen Interferenz-Effekt.

Merke

- Man kann Molekül-Orbitale als Superpositionen von Atom-Orbitalen approximieren (LCAO-Methode).
- Die Absenkung der Energie des geraden Orbitals geht vor allem auf das „Resonanz-Integral“ K zurück. Dieses quantifiziert die Konsequenzen der Tatsache, dass sich das Elektron bei beiden Protonen gleichzeitig aufhält.
- Die kovalente Bindung ist nur im Kontext der QM verständlich.

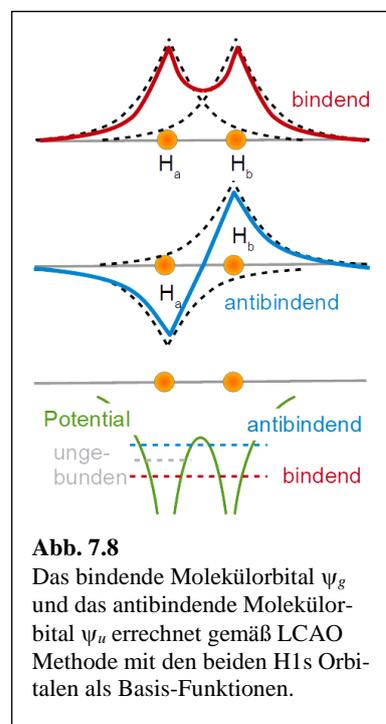


Abb. 7.8

Das bindende Molekülorbital ψ_g und das antibindende Molekülorbital ψ_u errechnet gemäß LCAO Methode mit den beiden $1s$ Orbitalen als Basis-Funktionen.

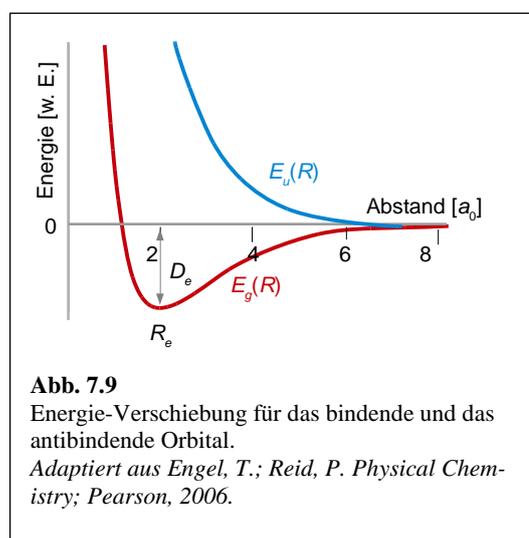


Abb. 7.9

Energie-Verschiebung für das bindende und das antibindende Orbital.
Adaptiert aus Engel, T.; Reid, P. *Physical Chemistry*; Pearson, 2006.

8 Zentralpotentiale und Rotation

8.1 Allgemeines

Wir hatten in Abschnitt 4.8 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 Radial-Anteil und einen Winkel-Anteil. *Der Winkel-Anteil ist für alle Zentralpotentiale gleich*. Den Winkelanteil separiert man weiter in einen Polar-Anteil und einen Azimutal-Anteil. Die Rechnungen sind etwas umständlicher als beim 3D-Kasten, aber sie verlaufen analog.

Die Symmetrie legt es nahe, statt kartesischer Koordinaten (x, y, z) sphärische Polarkoordinaten (r, θ, φ) zu verwenden. Der Polarwinkel θ und der Azimutalwinkel φ sind in Abb. 8.3 erklärt. Man muss nicht unbedingt Polarkoordinaten verwenden, aber die Algebra wird einfacher, weil das Potential dann nur von r abhängt. Man sagt: Die Koordinaten sind „Symmetrie-angepasst“. Für die Anpassung an die Symmetrie zahlt man einen Preis: Weil das Koordinatensystem krummlinig ist, nimmt der Laplace-Operator (∇^2) eine etwas kompliziertere Form an als in kartesischen Koordinaten. Er ist *nicht* etwa gegeben durch $\partial^2/\partial r^2 + \partial^2/\partial \theta^2 + \partial^2/\partial \varphi^2$. Die genaue Form ist in Glg. 8.18 angegeben.

Man könnte auf rein mathematischer Ebene den Winkelanteil der Schrödinger-Gleichung lösen, dabei die Eigenfunktionen (die Kugelfunktionen, Abb. 12.2) finden, und die Energie-Eigenwerte berechnen (Glg. 8.37). Diese Rechnung ist z.B. im Anhang von Wedler wiedergegeben. Ein solches Vorgehen würde aber einen wichtigen Aspekt außer Acht lassen. In der Physik zieht jede Symmetrie eine Erhaltungsgröße nach sich, auch die sphärische Symmetrie. *In Zentralpotentialen ist der Drehimpuls erhalten*. Die Indizes an den Kugelfunktionen sind *Drehimpuls-Quantenzahlen*. Die quantenmechanische Behandlung des Drehimpulses in 3D hat einige Besonderheiten. Das merkt man z.B. daran, dass es zwar drei Drehimpuls-Komponenten (L_x, L_y und L_z) gibt, aber nur zwei Drehimpuls-Quantenzahlen (l und m für Atome, J und J_z für zwei-atomige Moleküle⁹⁴). Man merkt es auch daran, dass die Energie-Eigenwerte der Rotation nicht etwa einen Faktor l^2 enthalten, sondern einen Faktor $l(l+1)$ (oder auch einen Faktor $J(J+1)$ für Moleküle). Den Faktor l^2 könnte man erwarten, weil klassisch die Rotationsenergie quadratisch in der Winkelgeschwindigkeit 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 klassischen Formalismus ganz einfach auf die QM übertragen. Wir

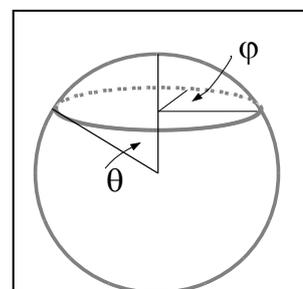


Abb. 8.1
Zur Definition von Polarwinkel θ und Azimutalwinkel φ .

⁹⁴ Bei gewinkelten Molekülen ist es komplizierter.

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

8.2 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

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

Glg. 8.1

Man merkt sich auch gerne

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

Glg. 8.2

Aufgrund des dritten Newtonschen Prinzips (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

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

Glg. 8.3

Für die zweite Ableitung der Schwerpunkts-Koordinate findet man

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

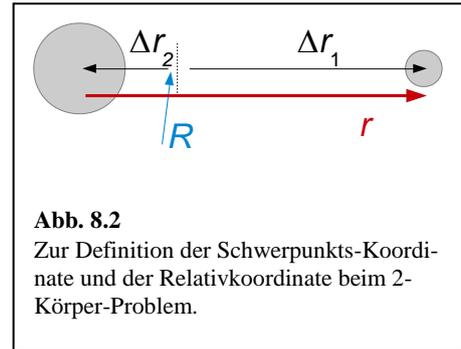
Glg. 8.4

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

Für zweite Ableitung der Relativ-Koordinate findet man

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

Glg. 8.5



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. 8.6

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

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

Glg. 8.7

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

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, $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$). Das liegt daran, dass in allen diesen Fällen die reduzierte Masse ungefähr gleich der Masse des Protons ist – und damit relativ klein ist.

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

Glg. 8.8

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

Die Schrödinger-Gleichung wird zu

Glg. 8.9

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

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

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

Glg. 8.10

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

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. 8.11

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

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

Die Funktion $\psi_R(R)$ ist in einem gewissen Sinn die Wellenfunktion des gesamten Wasserstoff-Atoms. Diese Wellenfunktion ist schlicht und einfach eine ebene Welle, denn das H-Atom bewegt sich linear und gleichförmig durch den Raum. Es wirkt ja kein Potential. Solche Wellenfunktionen von ganzen Atomen (die eine Unterstruktur haben) werden uns wieder begegnen, wenn wir Moleküle behandeln. Dann ist diese Wellenfunktion aber keine ebene Welle, denn es gibt ja ein nicht-triviales Potential. Es wird eine gewisse Herausforderung sein, das Potential zu errechnen, welches man der Koordinate R zuordnen darf. Die Kräfte wirken schließlich auf die Elektronen und den Kern einzeln. Dies wird uns zur Born-Oppenheimer-Näherung führen (Abschnitt 14.1).

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.

8.3 Drehimpuls in der klassischen Mechanik

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

Glg. 8.12

$$p = mv$$

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

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

Glg. 8.13

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

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

ω ist die Winkelgeschwindigkeit, L ist der Drehimpuls, E_{rot} ist die in der Rotation enthaltene kinetische Energie und I ist das *Trägheitsmoment*. Die Verhältnisse liegen insofern komplizierter als bei der Translation, als ω und L Vektoren sind und I deshalb zu einem Tensor 2. Stufe wird. Ausgeschrieben mit Indizes lautet Glg. 8.13a):

Glg. 8.14

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

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

Glg. 8.15

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

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. 8.16

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

$r_{1\perp,k}$ ist hier die Entfernung des k -ten Massenpunktes von der ersten Rotations-Achse (nicht vom Massenschwerpunkt). Nun... und dass das alles sehr interessant sein kann, sieht man am Kreisel. Es gibt ganze Lehrbücher über den Kreisel.

Wir beschränken uns im Folgenden auf 2-Körper-Probleme. Beispiele sind das Wasserstoff-Atom und 2-atomige Moleküle. In beiden Fällen darf man sich auf die Rotation quer zur Verbindungsachse beschränken. Die Rotation um die Hauptachse (also die andere Rotation) ist für lineare Moleküle durchaus der Rede wert. Für lineare Moleküle besteht die Rotation um die Molekül-Achse aus einer Bewegung von Elektronen. Deshalb ist die Rotation eine elektronische 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 2-atomigen Molekülen als auch beim System Proton-Elektron (beim H-Atom) interessieren wir uns im Folgenden nur für die Rotation um eine Achse senkrecht zur Verbindungs-Achse. Für diese Rotation ist das Trägheitsmoment (nun geschrieben als Skalar) gegeben als

Glg. 8.17

$$I = \mu r^2$$

Es interessieren nur der Polarwinkel θ und der Azimutalwinkel 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 2-atomige Moleküle gilt $I = \mu r^2$. μ ist die reduzierte Masse, r ist der Atomabstand.

8.4 Kugelkoordinaten

Wir verwenden für Rechnungen mit dem Zentral-Potential Symmetrie-angepasste Koordinaten, nämlich die Kugel-Koordinaten r , θ und φ . r ist Abstand vom Zentrum des Potentials, θ (der Polarwinkel, $0 \leq \theta \leq \pi$) ist der Winkel zum Nordpol, und φ ist der Längengrad (der Azimutalwinkel, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, Abb. 8.1). Es handelt sich um ein krummliniges Koordinatensystem. Deshalb nimmt der ∇^2 -Operator (auch: „Laplace-Operator“) eine etwas komplizierte Form an als in kartesischen Koordinaten. Es gilt

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

Glg. 8.18

Wir beweisen diese Relation hier nicht. Eine ähnliche aber weniger langwierige Rechnung wird nach Gleichung Glg. 8.26 vorgeführt. Man muss x , y und z als Funktion von r , θ und φ ausdrücken und bei der Berechnung der partiellen Ableitungen die Kettenregel anwenden. Dies muss mehrfach hintereinander geschehen; die volle Rechnung ist mühsam.

Mit diesem Laplace-Operator wird die Schrödinger-Gleichung zu

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

Glg. 8.19

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

Glg. 8.20

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

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

Glg. 8.21

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

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

Glg. 8.22

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

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

Wir faktorisieren erneut:

Glg. 8.23

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

Θ und Φ sind der Polar-Anteil und der Azimutal-Anteil. Wir setzen in Glg. 8.22 ein und formen um:

Glg. 8.24

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

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 Buchstabens m das J_z .) Es wird sich herausstellen, dass m ganzzahlig ist mit $|m| \leq l$. Der Operator auf der linken Seite ($-\hbar^2 \partial^2 / \partial \varphi^2$) ist der L_z^2 -Operator. L_z ist die z -Komponente des Drehimpulses.

Merke

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

8.5 Quantenmechanische Behandlung des Drehimpulses in 2D

Es ist hilfreich, den Drehimpuls zunächst in 2D zu behandeln.⁹⁵ In 2D gibt es nur eine Drehimpuls-Komponente (die z -Komponente) und einige Sachverhalte werden einfacher als in 3D. Wir betrachten den *starren Rotator* mit einem festen Radius r_0 . Nachdem der Radius fest ist, ist die einzig verbliebende Variable der Winkel φ . Die Wellenfunktion schreibt sich als $\Phi(\varphi)$. Weil es nur einen Winkel gibt, gibt es auch nur einen Drehimpuls. Er sei hier L_z genannt.

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

Glg. 8.25

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

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

Glg. 8.26

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

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

⁹⁵ Man kann die folgenden Überlegungen als ein vereinfachendes Modell für die p_z -Elektronen im Benzol-Ring auffassen.

Glg. 8.27

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

Für die Ableitungen gilt gemäß Kettenregel:

Glg. 8.28

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

Einsetzen führt zu

Glg. 8.29

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

Die Umrechnung von kartesischen Koordination zu Kugelkoordinaten für den Laplace-Operator in 3D (Glg. 8.18) läuft gemäß denselben Prinzipien ab. Sie ist lediglich langwieriger, weil drei statt zwei Dimensionen im Spiel sind und weil zweimal differenziert wird.

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

Glg. 8.30

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

ψ_0 ist die Normierungskonstante. (Übungsaufgabe: Beweisen Sie die Relation $\Phi_0 = (2\pi)^{-1/2}$.) m ist eine bisher nicht näher bestimmte numerische Konstante. Wir wenden zunächst den \hat{L}_z -Operator auf diese Funktion an und finden schnell, dass die Funktion in der Tat Eigenfunktion ist und dass weiterhin der Drehimpuls-Eigenwert gleich $m\hbar$ ist.

Weiterhin verlangen wir *Eindeutigkeit*:

Glg. 8.31

$$\begin{aligned}
 \Phi_m(\varphi + 2\pi) &= \Phi_m(\varphi) \\
 \exp(im(\varphi + 2\pi)) &= \exp(im\varphi) \exp(im2\pi) = \exp(im\varphi)
 \end{aligned}$$

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: „z-Komponente des Drehimpulses, J_z).

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

Glg. 8.32

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

Man kann schnell einsehen, dass die Funktionen Φ_m aus Glg. 8.30 auch Eigenfunktionen zu \hat{L}_z^2 sind mit den Eigenwerten $m^2\hbar^2$.

Der Hamilton Operator für die Rotation in 2D ist

Glg. 8.33

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

Energie und Drehimpuls-Quadrat sind genauso miteinander verknüpft, wie in der klassischen Mechanik auch. Die Φ_m aus Glg. 8.30 sind auch Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator. Die Eigenwerte sind $m^2\hbar^2/(2I) = m^2\hbar^2/(2\mu r_0^2)$.

Merke

- Die Eigenfunktionen zum L_z -Operator sind die Funktionen $\exp(im\varphi)$. 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 .

8.6 Behandlung des Drehimpulses in 3D

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

Glg. 8.34

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

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

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

Das Problem ist: Es gibt keine Funktionen $Y(\theta, \varphi)$, welche simultan Eigenfunktionen zu allen drei Operatoren wären. Die Operatoren sind wechselseitig durch eine Unschärfe-Relation (Fußnote 52) verknüpft. Wenn eine der drei Drehimpuls-Komponenten experimentell bestimmt wurde, sind die Erwartungswerte (nicht die Eigenwerte) der beiden anderen Drehimpuls-Komponenten null. Die Erwartungswerte der anderen Drehimpuls-Quadrate sind aber nicht null. Es gilt:

Glg. 8.35

$$\sqrt{\langle \hat{L}_i^2 \rangle \langle \hat{L}_j^2 \rangle} \geq \frac{\hbar^2}{4} \langle \hat{L}_k^2 \rangle$$

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

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

Glg. 8.36

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

Die Funktionen, die sowohl Eigenfunktion zu \hat{L}_z als auch Eigenfunktion zu \hat{L}^2 sind, sind die Kugelfunktionen, dargestellt in Abb. 8.3. Die Eigenwerte zu \hat{L}_z sind $m\hbar$, so wie in 2D. Es gibt eine neue Quantenzahl für den Operator \hat{L}^2 , die den Namen l führt. Der Eigenwert ist aber nicht $\hbar^2 l^2$ sondern $\hbar^2 l(l+1)$. Der Term $l(l+1)$ führt den Namen „quantenmechanisches Quadrat“. m kann nur Werte zwischen $-l$ und $+l$ einnehmen. Der Eigenwert zu \hat{L}^2 ist damit immer höher als das Quadrat des Eigenwertes zu \hat{L}_z . Das liegt daran, dass es immer auch gewissen Drehimpulskomponenten entlang der x - und der y -Achse gibt, auch wenn diese Drehimpulse nicht zeitlich konstant sind und nicht simultan mit L_z gemessen werden können.

Im Hamilton-Operator des Zentralpotentials (Glg. 8.19) kommt nur der \hat{L}^2 -Operator vor, nicht der \hat{L}_z -Operator. Deshalb sind die Zustände zu gleichem l aber verschiedenem m entartet. Der Entartungsgrad ist $2l+1$. Z.B. haben im Wasserstoff-Atom die p-Orbitale die Drehimpuls-Quantenzahl $l = 1$. Sie sind 3-fach entartet. Die drei möglichen Werte für m sind $-1, 0$ und 1 . Es kommt noch ein weiterer Faktor 2 wegen der Spin-Entartung hinzu (Abschnitt 9). Deshalb gibt es insgesamt 6 p-Orbitale.

Eine Randbemerkung: Auch für die Rotation gilt der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik, welcher besagt, dass die Entropie am absoluten Nullpunkt gleich 0 ist (siehe das Ende von Abschnitt 4.8). Der Grundzustand ist nicht entartet; die Entropie ist null. Wenn bei $T = 0$ das System in Grundzustand ist, verschwindet bei $T = 0$ die Entropie.

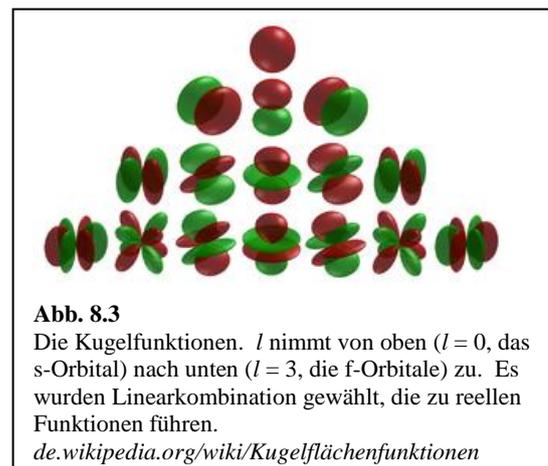


Abb. 8.3
Die Kugelfunktionen. l nimmt von oben ($l = 0$, das s-Orbital) nach unten ($l = 3$, die f-Orbitale) zu. Es wurden Linearkombination gewählt, die zu reellen Funktionen führen.
de.wikipedia.org/wiki/Kugelflächenfunktionen

Folgend Glg. 8.33 sind die Energie-Eigenwerte der Rotation, E_l , gegeben als

Glg. 8.37

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

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

Glg. 8.38

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

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

Die Eigenfunktionen sind die Kugelfunktionen (Abb. 8.3). Man schreibt

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

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

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

Achtung: Es gilt $|m| \leq l$, will sagen $m = -l, \dots, 0, \dots, l$. Ansonsten gibt es keine Lösung.

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

Nochmals: Wir haben uns hier auf das 2-Körper-Problem beschränkt. Die Behandlung des Drehimpulses für drei- oder mehr-atomige, gewinkelte Moleküle ist komplizierter. Sie ist z.B. in Haken, Wolf wiedergegeben.⁹⁶ Insbesondere gibt es z.B. für Wasser (ein „unsymmetrischer Kreisel“) ganz außerordentlich viele Rotationslinien, deren genaue Wellenzahl numerisch errechnet werden muss. Das Problem spielt eine gewisse Rolle in der Astrophysik, wo Moleküle anhand ihrer Mikrowellen-Emission nachgewiesen werden. Dies sind Rotationsspektren, deren Auswertung herausfordernd ist.

Merke

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

8.7 Exkurs: Störungsrechnung

Bisweilen befasst man sich mit einem Hamilton-Operator, welcher einem anderen, einfacheren Hamilton-Operator ähnlich ist. Wir schreiben

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$$

λ ist eine kleine Zahl. Der „Stör-Operator“ \hat{H}_1 könnte z.B. Effekte eines elektrischen oder magnetischen Feldes erfassen. Die Störung könnte auch durch Nachbarmoleküle oder auch durch Nachbar-Atome innerhalb desselben Moleküls hervorgerufen sein.

Wir nehmen an, dass die Orbitale und Energien zum einfacheren Hamilton Operator – meist \hat{H}_0 genannt – einfach zu errechnen sind. Man fragt sich, ob man ausgehend von dieser einfacheren Lösung Aussagen

⁹⁶ Haken, H.; Wolf, H. C., *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry: Introduction to Experiments and Theory*. Springer: 2010.

über das kompliziertere System machen kann, ohne ganz von vorne anzufangen. Diese Möglichkeit besteht; das Verfahren nennt sich „Störungsrechnung“.

Wir illustrieren das Konzept der Störungsrechnung zunächst an einer iterativen Berechnung von $\sqrt{2}$. Wir kennen die Lösung eines einfacheren Problems, nämlich der Gleichung $x^2 = 1$. Die Gleichung wird durch $x = 1$ gelöst und wir hoffen, dass diese Lösung nahe bei der Lösung der Gleichung $x^2 = 2$ liegt. Wir schreiben

Glg. 8.41

$$(1 + \varepsilon)^2 = 2$$

und vermuten die Relation $\varepsilon < 1$.⁹⁷ Wir multiplizieren aus und *linearisieren* die resultierende Gleichung in ε :

Glg. 8.42

$$2 = (1 + \varepsilon)^2 = 1 + 2\varepsilon + \varepsilon^2 \approx 1 + 2\varepsilon$$

Die Linearisierung ist der wesentliche Schritt. Die linearisierte Gleichung können wir einfach lösen; wir finden $\varepsilon = 0.5$. Damit schätzen wir $\sqrt{2}$ zu 1.5 ab. Diese Schätzung ist besser als die Ausgangsschätzung ($\sqrt{2} \approx 1$). Das Verfahren wiederholen wir: Wir schreiben $2 = (1.5 + \varepsilon)^2$. Dieses zweite ε ist natürlich ein anderes als das ε aus der Rechnung in 1. Ordnung. Wir multiplizieren erneut aus, linearisieren, lösen nach ε auf und erhalten eine Approximation 2. Ordnung. Übungsaufgabe: Probieren Sie aus, wie oft Sie dieses Verfahren iterieren müssen, um eine relative Genauigkeit von 10^{-3} zu erzielen.

Die Störungsrechnung 1. Ordnung ist auch für quantenmechanische Rechnungen recht einfach. Sie ist besonders einfach, solange der ungestörte Operator nicht zu entarteten Zuständen (Abschnitt 4.8) führt. Die Wellenfunktionen und die Eigenwerte entwickeln wir als Reihen in λ :

Glg. 8.43

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_0 + \lambda\psi_1 + \lambda^2\psi_2 + \dots \\ E &= E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \end{aligned}$$

Achtung: Diese Reihenentwicklung geschieht nur für ψ und E , nicht für \hat{H} . Wir befassen uns im Folgenden nur mit dem Term E_1 , also mit der Energie-Verschiebung erster Ordnung. Die Änderungen der Orbitale (quantifiziert durch ψ_1) spielt z.B. im Rahmen von induzierten Dipolmomenten eine Rolle.

Ausgehend von Glg. 8.43 lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Glg. 8.44

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1)(\psi_0 + \lambda\psi_1 + \dots) = (E_0 + \lambda E_1 + \dots)(\psi_0 + \lambda\psi_1 + \dots)$$

Achtung: ψ_0 ist hier die Lösung 0-ter Ordnung, nicht ein Faktor zur Normierung wie in Glg. 4.7.

Der Parameter λ soll nun variabel sein und Glg. 8.44 soll für alle (kleinen) λ gelten. (Warum man das fordern sollte, ist nicht trivial.) Dann muss Glg. 8.44 für alle Potenzen von λ einzeln gelten. Für die 0-te Ordnung finden wir

⁹⁷ Andernfalls steht die „Konvergenz“ der Störungsrechnung hin zur wahren Lösung in Frage.

Glg. 8.45

$$\hat{H}_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

Dies Ergebnis ist nicht überraschend. Es war schließlich der Ausgangspunkt der Überlegungen. Für die erste Ordnung finden wir

Glg. 8.46

$$\hat{H}_0 \lambda \psi_1 + \lambda \hat{H}_1 \psi_0 = E_0 \lambda \psi_1 + \lambda E_1 \psi_0$$

Wir teilen durch λ und bilden das innere Produkt mit ψ_0 :

Glg. 8.47

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_0 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle = E_0 \langle \psi_0 | \psi_1 \rangle + E_1 \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle$$

Im nächsten Schritt nutzen wir aus, dass \hat{H}_0 ein selbstadjungierter Operator ist⁹⁸:

Glg. 8.48

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_0 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{H}_0 | \psi_0 \rangle^* = E_0 \langle \psi_1 | \psi_0 \rangle^* = E_0 \langle \psi_0 | \psi_1 \rangle$$

Es wurde Glg. 18.34 benutzt. Die jeweils ersten Terme auf den beiden Seiten in Glg. 8.47 heben sich damit auf. Wenn wir jetzt noch benutzen, dass ψ_0 normiert ist, finden wir

Glg. 8.49

$$E_1 = \langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle$$

Man braucht also die Orbitale nicht neu berechnen. Die Energieverschiebung erhält man, indem man den Stör-Operator auf die Orbitale anwendet, die aus der Rechnung 0-ter Ordnung schon bekannt sind.

Ein Beispiel: Sei gegeben ein Molekül mit bekannten Orbitalen, welches einem externen elektrischen Feld E_x ausgesetzt ist. Sei der Störoperator gegeben als

Glg. 8.50

$$\hat{H}_1 = \hat{V}_{el} \approx e(\hat{V}_0 + E_x \hat{x})$$

Der Index *el* bezeichnet das elektrische Potential. Im zweiten Schritt wurde angenommen, dass die Potentialverteilung lokal durch ein homogenes elektrisches Feld entlang x (gegeben als E_x , Feldrichtung von + nach -) bestimmt ist. Wenn das Feld schwach genug ist, können wir die Energie-Verschiebung durch das externe elektrische Feld in erster Ordnung approximieren als

Glg. 8.51

$$\begin{aligned} E_1 &\approx \langle \psi_0 | eV_0 | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | +eE_x x | \psi_0 \rangle \\ &\approx \langle \psi_0 | eV_0 | \psi_0 \rangle - E_x \langle \psi_0 | -ex | \psi_0 \rangle \\ &\approx eV_0 - \vec{E}_x \cdot \vec{\mu}_{perm} \end{aligned}$$

In der letzten Zeile wurde die Normierung benutzt und das statische Dipolmoment eingeführt. Achtung: Für Moleküle muss das Dipolmoment als Summe über alle Orbitale ausgerechnet werden. x ist dann der Abstand

⁹⁸ Zum Begriff „selbstadjungiert“ siehe die Abschnitte 18.3.1 und 18.3.2. Der Beweis, dass \hat{H}_0 selbstadjungiert ist, erfolgt über partielle Integration. Vergleiche dazu Glg. 18.35.

zum Ladungs-Schwerpunkt. Nochmals die allgemeine Formel für die quantenmechanische Berechnung des Dipolmoments:

Glg. 8.52

$$\langle \vec{\mu}_{perm} \rangle \approx \sum_i \langle \psi_i | -e(\vec{r} - \vec{r}_{CC}) | \psi_i \rangle$$

Der Index i läuft über alle Ladungen. Der Index CC bezeichnet den Ladungs-Schwerpunkt („center of charge“).

Wenn das zu untersuchende Molekül (Orbital) ein Dipolmoment mit einer festen Orientierung im Raum hat, ändert sich die Energie des Partikels im elektrischen Feld gemäß der Formel $E_1 = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{ex}$. Falls das Molekül kein permanentes Dipolmoment hat, gibt es auch keine Energieverschiebung proportional zu E_{ex} . Eine Energieverschiebung im elektrischen Feld führt den Namen Stark-Effekt. Für Moleküle ohne permanentes Dipolmoment gibt es also keinen linearen Stark-Effekt.⁹⁹ Es gibt aber einen quadratischen Stark-Effekt, also eine Energieverschiebung proportional zu E_{ex}^2 . Dieser rührt daher, dass das elektrische Feld ein Dipolmoment in dem Molekül *induziert*. Der Quotient aus induziertem Dipolmoment und externem Feld ist die *Polarisierbarkeit*. Wir könnten (auf etwa einer Seite) auch das induzierte Dipolmoment mithilfe der Störungsrechnung vorhersagen. Dazu müssten wir die gestörten Orbitale ψ_1 aus Glg. 8.44 errechnen. Das wäre kein Hexenwerk, aber wir tun es nicht. Das induzierte Dipolmoment wechselwirkt wiederum mit dem externen Feld und senkt so die Energie des Moleküls. Weil das elektrische Feld zweimal eingeht, ist der Effekt quadratisch in E_{ex} .

Merke

- Wenn ein Ausgangszustand ψ_0 nicht entartet ist, ist die durch einen Stör-Operator \hat{H}_1 hervorgerufene Verschiebung der Energie gegeben als $E^1 = \langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle$.

8.8 Magnetische Dipole und der Zeeman-Effekt

Der Name „magnetische Quantenzahl“ begründet sich darin, dass der starre Rotator dann, wenn es sich um ein Elektron und ein Proton handelt (wenn die beiden Partner Ladungen tragen), einen Kreisstrom erzeugt. Kreisströme erzeugen magnetische Dipole. Das Dipolmoment kann man klassisch ausrechnen. Dass sich das klassische Ergebnis auf die QM überträgt, beweisen wir nicht. Für einen Kreisstrom ist das magnetische Moment das Produkt aus dem Strom $-e/T$ und der eingeschlossener Fläche $A = \pi r_0^2$:

Glg. 8.53

$$\mu_{mag} = \left(\frac{-e}{T} \right) A = \left(\frac{-e\omega}{2\pi} \right) \pi r_0^2 = \left(\frac{-e\omega}{2\pi\mu} \right) \pi\mu r_0^2 = -\frac{e}{2\mu} I\omega = -\frac{e}{2\mu} L_z = -\gamma L_z$$

T ist die Umlaufperiode. Der Faktor $\gamma = e/(2\mu)$ ist das *gyromagnetische Verhältnis*.¹⁰⁰ Das gyromagnetische Verhältnis ist für alle magnetischen Effekte von Bedeutung. Dazu gehören der *Zeeman-Effekt*, die Kernspin-Resonanz und die Spin-Bahn-Kopplung. Aus didaktischen Gründen wird hier nur der „normale“ Zeeman-Effekt besprochen. Dieser findet Anwendung, wenn der Spin vernachlässigt werden kann. Leider ist das die

⁹⁹ 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.

¹⁰⁰ Besser und auch verwendet: „magnetogyrisches Verhältnis“.

Ausnahme. Ein Beispiel wird in Quelle 101 behandelt. Cadmium-Atome zeigen den normalen Zeeman-Effekt.

Die Effekte von Magnetfeldern werden normalerweise im Rahmen einer Störungsrechnung behandelt.¹⁰² Der betreffende Störoperator ist¹⁰³

$$\hat{H}_{mag} = -\hat{\mu}_{mag} \cdot \vec{H} = -\gamma \hat{L} \cdot \vec{H}$$

Glg. 8.54

Glg. 8.49 angewandt auf diesen Stör-Operators und die Funktion Φ_m führt zu

$$\Delta E_{mag} = \gamma H \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-im\phi) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \exp(im\phi) d\phi = -\gamma H \hbar m$$

Glg. 8.55

In Abschnitt 8.7 war berichtet worden, dass der lineare Stark Effekt (eine lineare Abhängigkeit des Energie-Eigenwerts vom elektrischen Feld) für die meisten Moleküle verschwindet. Es *gibt* aber oft einen linearen Zeeman-Effekt, will sagen, eine lineare Abhängigkeit des Energie-Eigenwerts vom magnetischen Feld.

Der Zeeman-Effekt ist oft hilfreich, wenn man sich schwer tut, Spektren zu verstehen. Man legt ein Magnetfeld an und wertet die Verschiebungen aus – wobei ... die Verschiebungen immer die Differenz zweier Zeeman-Effekte (auf dem Ausgangs- und dem Endzustand) widerspiegeln. Diese Angelegenheiten können schnell ganz erfrischend unübersichtlich werden.

Wenn man Licht aus den Sonnenflecken spektroskopiert, finden man Verschiebungen, die man als Konsequenzen des Zeeman-Effekts deuten kann. Daraus schließt man, dass die Sonnenflecken Stellen sind, an denen Bündel von starken Magnetfeldern an die Sonnenoberfläche treten. Die Sonne ist ein „Dynamo“, so wie die Erde auch (deshalb das Erdmagnetfeld). Bei der Erde tritt aber eine Bündelung des internen Magnetfelds in Röhren nicht auf. Die Sonnenflecken sind dunkler als der Rest der Sonne (aus Gründen, die nicht schnell erklärt sind).

Eine Randbemerkung: Magnetische Effekte sind in der Chemie in der Regel schwächer als elektrische Effekte. Z.B. bewirken sie über den Mechanismus der Spin-Bahn-Kopplung die *Feinstruktur* in den Atomspektren. Etwas verkürzt gesagt, sind die magnetischen Effekte deshalb schwach, weil die Elektronen langsamer fliegen als das Licht (Abschnitt 18.2).

Merke

- Wellenfunktionen von geladenen Teilchen mit nicht-verschwindendem Drehimpuls stellen kleine magnetische Dipole dar. Im magnetischen Feld verschieben sich den Energie-Eigenwerte proportional zum Magnetfeld H . Dies ist der Zeeman-Effekt.

¹⁰¹ http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC3/Kap_IV/Zeeman.htm

¹⁰² Diese Rechnung verlangt, dass die Effekte des Magnetfelds in der Tat klein sind. Auf Neutronensternen sind die Magnetfelder so stark, dass man nicht störungstheoretisch vorgehen darf. Man muss die Schrödinger-Gleichung von Anfang an neu lösen ... und findet, dass die Atome die Gestalt von Zigarren haben (statt Kugeln).

¹⁰³ Für das elektrische Feld wurde ein Stör-Term von der Form $-\mu \cdot E$ aus einem allgemeineren Störoperator, welcher auf dem elektrischen Potential aufbaut, hergeleitet. Auch für das magnetische Feld gibt es einen solchen allgemeineren Störoperator. Dieser Operator und die Herleitung von Glg. 8.54 wird z.B. besprochen in Kapitel 7.3 von Schwabl: Quantenmechanik, Springer 2007.

8.9 Exkurs: Rotationstemperaturen von CO im Boomerang Nebel

Abb. 8.4 zeigt ein Emissionsspektrum von CO im Mikrowellenbereich bei einer Temperatur von 40 K. Dieses Spektrum wurde berechnet, nicht gemessen. 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 Gas ist oft ähnlich warm. Abb. 8.4 illustriert den „Lattenzaun“. Die Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ führt dazu, dass benachbarte Linien um $2B$ auseinander liegen. Es gilt $\Delta\tilde{\nu} = B(J(J+1) - J(J-1)) = 2B$. Die Einhüllende ergibt sich – etwas verkürzt – aus den Besetzungsverhältnissen. Eine Linie ist dann kräftig, wenn der Ausgangszustand gut besetzt ist (genaueres in Abschnitt 13.2). Boltzmann folgend gilt für die Besetzungszahlen

$$n_J \propto (2J + 1) \exp\left(-\frac{hcBJ(J+1)}{k_B T}\right) \quad \text{Glg. 8.56}$$

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

Auf der Erde kann man die Temperatur auch anders messen, aber in der Astrophysik der Molekülwolken ist das CO-Molekül das zentrale Thermometer.¹⁰⁴ Die Temperatur ist u.a. wichtig, weil sie über Verdampfungs-Kondensations-Gleichgewichte entscheidet.

Abb. 8.5 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 getrimmt sind. Eine Randbemerkung: Radioteleskope sind kohärente Detektoren (Abschnitt 5.1). Weil die Phaseninformation vorhanden ist, kann man die Signale digital auf dem Computer zur Interferenz bringen. Durch Zusammenschalten mehrerer Radioteleskope kann man eine Pupille für die Abbildung mit einem effektiven Durchmesser von vielen Kilometern erzeugen. Das steigert die räumliche Auflösung. Warum ist die Auflösung in Abb. 8.6 links besser als rechts?

Abb. 8.6 zeigt den Boomerang-Nebel bei 115 und 345 GHz. Der Außenbereich ist bei 345 GHz fast nicht mehr zu sehen. Der Außenbereich ist so kalt, dass der

Zustand zu $J = 3$ so gut wie nicht mehr besetzt ist. Deshalb ist die $J_{3 \rightarrow 2}$ Linie fast nicht zu sehen. Die genaue Analyse führt zu einer Temperatur von etwa 1 K. Wie kann das sein? Das ganze Universum ist durchflutet

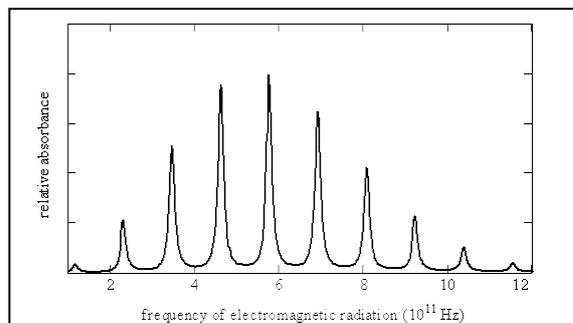


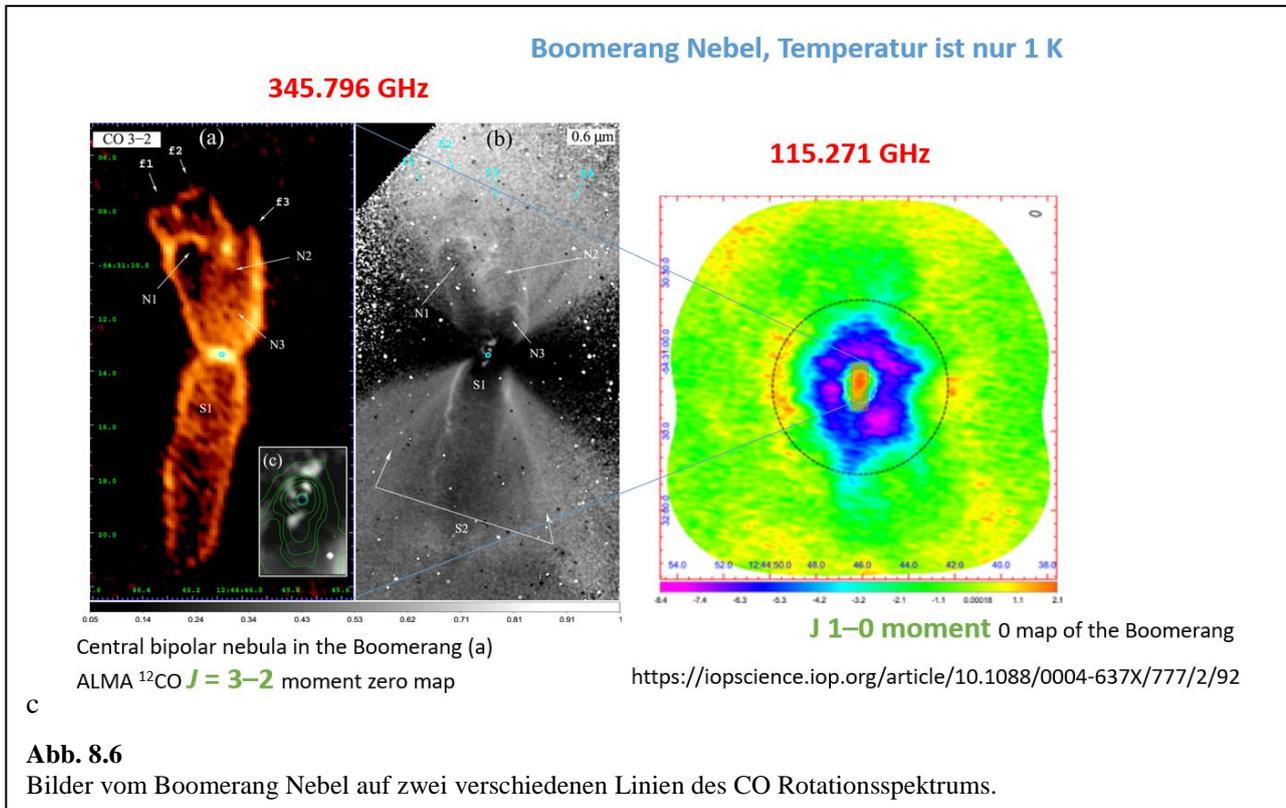
Abb. 8.4
Ein Rotationspektrum von CO in Emission bei einer Temperatur von 40 K (berechnet).
[chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Book%3A_Quantum_States_of_Atoms_and_Molecules_\(Zielinski_et_al\)/07%3A_Rotational_States/7.01%3A_Introduction_to_Rotation](http://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Book%3A_Quantum_States_of_Atoms_and_Molecules_(Zielinski_et_al)/07%3A_Rotational_States/7.01%3A_Introduction_to_Rotation)



Abb. 8.5
Das ALMA Observatorium
de.wikipedia.org/wiki/Atacama_Large_Millimeter/submillimeter_Array

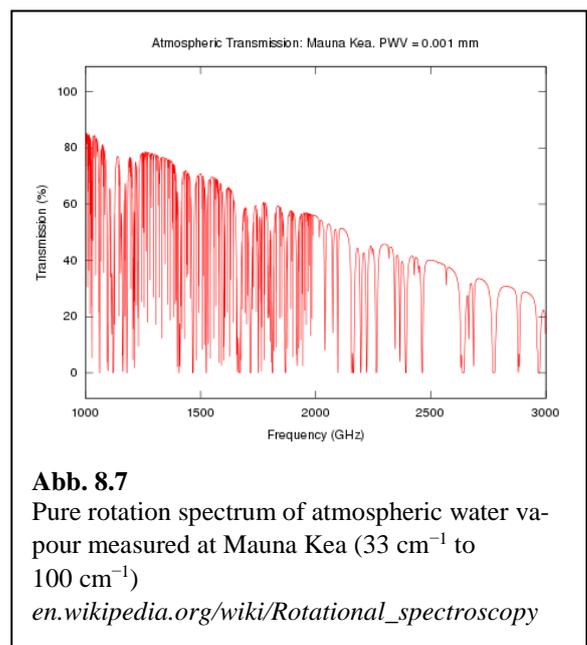
¹⁰⁴ Warum ist H₂ als Thermometer ungeeignet? Es gibt wesentlich mehr H₂ als CO. Darf man sicher sein, dass H₂ und CO dieselbe Temperatur haben?

mit einem Photonenfeld mit der Temperatur von 2.7 K. Dies ist der Mikrowellenhintergrund. Normalerweise ist im Universum nichts kälter als der Nachthimmel. Es sei denn ... es befindet sich in einem Kühlschrank. Das Material im Außenbereich des Boomerang-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.



Auf der Erde hat diese Form an Spektroskopie eher moderate Bedeutung. Die Rotation kann man bequem auch anhand der Rotations-Schwingungs-Spektren studieren (Abschnitt 13). Weiterhin: Rotations-Spektren sind nur für den starren Rotator so einfach. Abb. 8.7 zeigt das Rotationspektrum von H_2O . So etwas studiert man nur, wenn man muss.

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



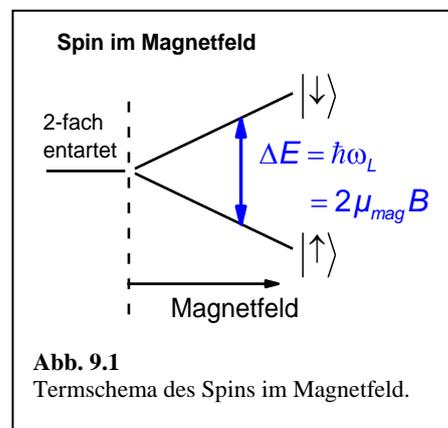
9 Der Spin

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 ist etwa 10^{-15} m, wobei verschiedene Messmethoden zu leicht verschiedenen Ergebnissen führen.) 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,¹⁰⁵ dass Elektronen kleine magnetische Dipole sind. Deshalb müssen Sie auch einen Drehimpuls haben. Ein magnetisches Dipolmoment schreibt man normalerweise einem Kreisstrom zu. Z.B. ist mit der Bahnbewegung von Elektronen um einen Atomkern ein magnetisches Dipolmoment verbunden. Deshalb heißt die zugehörige Quantenzahl „magnetische Quantenzahl“. Auch für das Proton ist aufgrund der endlichen Ausdehnung ein endlicher Drehimpuls und ein endliches magnetisches Moment (wie es ja beobachtet wird und in der Kernspin-Resonanz genutzt wird) plausibel. Dass auch das Elektron einen Drehimpuls und ein magnetisches Dipolmoment hat, muss man als experimentelles Ergebnis akzeptieren.¹⁰⁶ Der Sachverhalt wird auf theoretischer Ebene im Rahmen der relativistischen Quantenmechanik erklärt. Die relativistische Quantenmechanik sagt auch vorher, dass der Spin halbzahlig ist.

Weil der Spin mit einem magnetischen (statt einem elektrischen) Dipol verknüpft ist,¹⁰⁷ ist sein Einfluss auf die Energie der betreffenden Elektronen relativ gering. Magnetische Wechselwirkungen sind in der Regel schwächer als elektrische Wechselwirkungen. Wenn dieser Einfluss in der Tat vernachlässigbar ist (wenn die „Spin-Bahn-Kopplung“ vernachlässigbar ist), faktorisiert die Gesamtwellenfunktion in einem Raumanteil und einen Spin-Anteil. Man kann dann den Spin separat von den räumlichen Orbitalen behandeln. Das tun wir im Folgenden.

Alles, was wir bisher über die QM gesagt haben, bezog sich auf den Raumanteil. Wenn man sich auf Ein-Elektronen-Systeme beschränkt, lebt die QM des Spins gewissermaßen neben der QM des Raumanteils. In Abwesenheit von Magnetfeldern ist der Hamilton-Operator des Spins trivial. Alle Spins haben die gleiche Energie. Wenn damit alles Wichtige zum Spin gesagt wäre, wäre der Spin eine unbedeutende Fußnote in der QM. Gleichwohl ist der Spin auch in Abwesenheit von externen Magnetfeldern wichtig. Dies hat verschiedene Gründe:

- Auf Effekte, die mit der Austausch-Wechselwirkung zusammen hängen, wird in Abschnitt 15.2 eingegangen.
- In lokalen Magnetfeldern (z.B. hervorgerufen durch Nachbar-Spins oder die umgebenden Elektronen) ist der Spin-Hamilton-Operator nicht strikt null. Die Spins, die antiparallel zum Magnetfeld stehen, haben eine ge-



¹⁰⁵ Man beobachtet die Konsequenzen des Spins beim sogenannten anomalen Zeeman-Effekt (der viel häufiger ist als der normale Zeeman-Effekt). Bei der Besprechung des Zeeman-Effekts in Abschnitt 8.8 wurde der Spin nicht berücksichtigt.

¹⁰⁶ Es handelt sich um das berühmte Stern-Gerlach-Experiment. Das Stern-Gerlach-Experiment wurde seinerzeit mit Silber-Atomen durchgeführt. Für Silber ist der Gesamt-Drehimpuls $\hbar/2$. Er ist gleich dem Drehimpuls des 5s-Elektrons. Alle anderen Drehimpulse addieren sich zu null. In einem inhomogenen Magnetfeld teilte sich der Atom-Strahl in zwei Teilstrahlen (statt einem oder dreien). Dies überraschte, denn es impliziert, dass die Drehimpuls-Entartung gleich zwei ist. Das kann man nur mit halbzahligem Spin erklären ($2 = 2S + 1 = 2 \cdot 1/2 + 1$).

¹⁰⁷ Der Spin ist *nicht* mit einem *elektrischen* Dipolmoment verknüpft. Die sogenannten „Supersymmetrie“ – eine Theorie, welche u.a. die dunkle Materie erklären könnte – sagt ein elektrisches Dipolmoment des Elektrons voraus. Deshalb wird intensiv nach einem solchen elektrischen Dipolmoment gesucht. Die derzeitige experimentelle Obergrenze ist $8.7 \cdot 10^{-29}$ e cm.

ringere Energie, als diejenigen, die parallel stehen (Abb. 9.1). Der Energie-Unterschied kann spektroskopisch sichtbar gemacht werden. Man lernt mit dieser Spektroskopie (mit der „electron paramagnetic resonance“, EPR) etwas über die betreffenden Moleküle.

- Auch für den Kernspin hängt der Energie-Unterschied zwischen beiden Einstellungen schwach (aber gut messbar) von der elektronischen Umgebung ab. Deshalb ist die Kernspin-Resonanz (nuclear magnetic resonance, NMR) als diagnostisches Instrument in der Chemie so wichtig.
- Der Spin hat eine konzeptionelle Bedeutung für den Formalismus der QM. Bisher war ein Zustand (zum Beispiel $|n\rangle$) unterhalb Gleichung Glg. 4.30) stets eine komplexe Funktion im Raum. Der Hilbert-Raum-Formalismus (Abschnitt 18.3) 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.¹⁰⁸ (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 aus einer kohärenten Überlagerung von $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ besteht).

Wir betrachten im Folgenden einzelne Spins ohne Wechselwirkung. 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:

$$|\psi\rangle = |\psi_{Raum}\rangle |\sigma\rangle$$

Glg. 9.1

Der Raum-Anteil $|\psi_{Raum}\rangle$ interessiert im Augenblick nicht. Man könnte vermuten, dass der Spin ein Vektor in einem drei-dimensionalen Vektor-Raum sei, denn der Spin kann in drei verschiedene Raumrichtungen zeigen. Der Spin-Anteil $|\sigma\rangle$ ist aber ein Vektor in einem *zweidimensionalen* Vektor-Raum. Als Basis kann man zum Beispiel die Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ wählen. Die Pfeile sollen andeuten, 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

$$\hat{\sigma}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

Glg. 9.2

Diese drei Matrizen bilden zusammen mit der Einheitsmatrix die „Pauli-Matrizen“.

Wie für andere Drehimpulse auch, kann können nur der σ_z -Operator und der σ^2 -Operator simultan diagonalisiert werden. Der σ^2 -Operator ist

¹⁰⁸ Achtung: Die Matrix muss transformiert werden, wenn man die Basis-Zustände wechselt.

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Die Eigenwerte gegeben sind für beide Einstellungen $s(s+1) = 3/4$. (Verwechseln Sie nicht die Quantenzahl s mit der Quantenzahl s_z . Die letztere kann die Werte $+1/2$ und $-1/2$ annehmen.) In Abwesenheit eines Magnetfelds ist die Entartungsgrad gegeben als $2s + 1 = 2$. In dieser Hinsicht verhält sich der Spin so wie der Bahn-Drehimpuls.

Zur Terminologie: Für Elektronen wird oft von der Quantenzahl „ s “ gesprochen, wenn eigentlich die Quantenzahl s_z gemeint ist. Man sagt $s = \pm 1/2$. Genaugenommen gilt $s \equiv 1/2$ und $s_z = \pm 1/2$.

Ein Übergang zwischen den beiden Spin-Zuständen des Elektrons wird im Rahmen der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie, auch EPR-Spektroskopie, EPR dann für electron paramagnetic resonance) untersucht. Im Unterschied zum Bahndrehimpuls ist hier das gyromagnetische Verhältnis gegeben als

$$\mu_{mag} = \gamma L_z, \quad \gamma = g \frac{e}{2m_e}$$

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 $g = 2.002319304361$. Die Abweichung von der 2 führt den Namen „anomales magnetisches Moment“. Der g-Faktor des Elektrons ist eine der best-vermessenen Größen der Physik. Die Theorie – entstammend der Quantenelektrodynamik, QED – und das Experiment stimmen überein. Die Größe $e\hbar(2m_e)$ führt den Namen „Bohr’sches Magneton“, oft als μ_B bezeichnet. Das Bohr’sches Magneton hat die physikalischen Dimension eines magnetischen Dipols.

Noch wichtiger als die Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie ist die NMR-Spektroskopie. In der NMR wird m_e ersetzt durch die Masse des betreffenden Kerns (z.B. die Protonenmasse). Der g-Faktor ist für jeden Kern anders. Für das Proton gilt z.B. $g_p = 5.59$.

Beim Spin sind kohärente Überlagerungen von $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ wichtiger als beim Bahndrehimpuls. Insbesondere der Zustand $(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)/2^{1/2}$ spielt in der Kernspin-Resonanz eine herausragende Rolle. In Koordinatenform heißt dieser Zustand $(1,1)/2^{1/2}$. Man spricht den Normierungskonstante $1/2^{1/2}$ oft nicht mit und 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“.

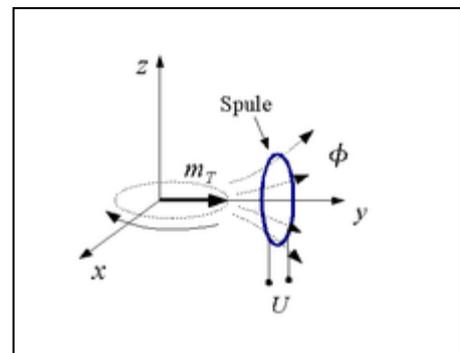


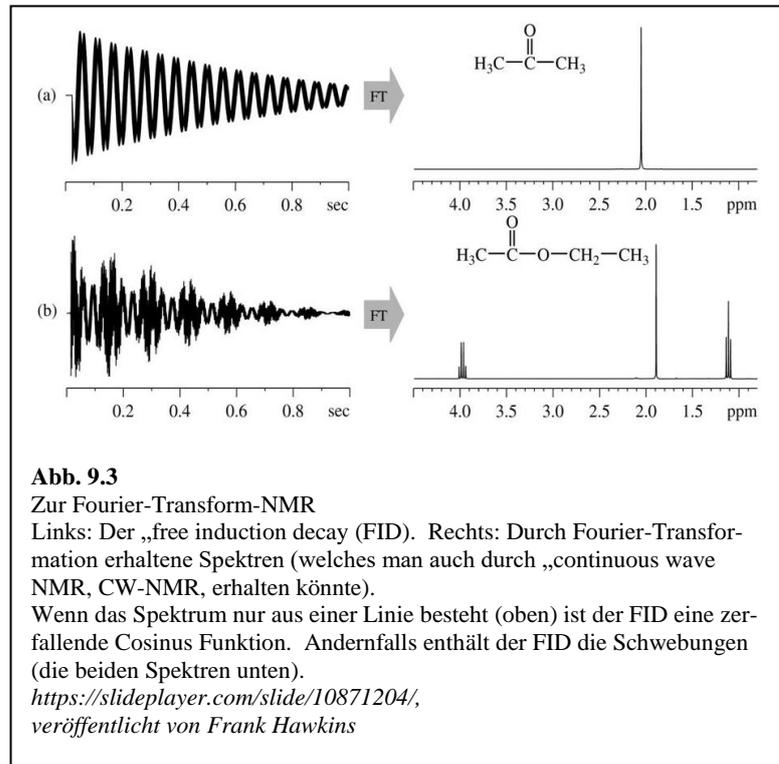
Abb. 9.2

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

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. Die Proportionalitätskonstante hängt (schwach, aber gut messbar) von der chemischen Umgebung des betreffenden Spins ab.¹⁰⁹ Für die meisten Kern-Spins und für Magnetfelder, wie sie heutzutage eingesetzt werden (einige Tesla), liegt die Larmor-Frequenz im MHz-Bereich.

Betrachte einen Spin im Grundzustand ($|\uparrow\rangle$). 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 Radio-Welle mit einer bestimmten Intensität und Dauer. Man sagt, der $\pi/2$ -Puls „dreht die magnetische Polarisation um 90°“. Die Drehachse ist y-Achse. Danach zeigt die Polarisation in Richtung +x. Weil wir den Grundzustand mit dem $|\uparrow\rangle$ -Zustand identifiziert hatten, bleibt dessen Phase zeitlich konstant. Die Frequenz des angeregten Zustands (des $|\downarrow\rangle$ -Zustands) 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.¹¹⁰ In Koordinatenform ist der Spin gegeben durch $(1, \exp(i\omega_L t))$. Wenn die Phasenverschiebung einen Wert von 90° erreicht hat, ist aus dem (1,1)-Zustand der (1,i)-Zustand geworden. Aus dem Eigenzustand zu $\hat{\sigma}_x$ ist ein Eigenzustand zu $\hat{\sigma}_y$ geworden. (Übungsaufgabe: Überzeugen Sie sich, dass (1,i) Eigenzustand zu $\hat{\sigma}_y$ ist. Der Eigenwert ist $\hbar/2$.) Wenig später wird der Zustand wieder zum Eigenzustand zu $\hat{\sigma}_x$, aber mit dem Eigenwert -1 . (Er wird zum (1,-1)-Zustand.) Der Spin „präzidiert“ um die vertikale Achse; es handelt sich um einen *rotierenden* magnetischen Dipol.¹¹¹ Die Präzessionsfrequenz ist die Larmor-Frequenz.¹¹² Der rotierende Dipol sendet elektromagnetische Strahlung aus, welche von der Antenne des Detektors in einen Wechselstrom umgewandelt wird. Aus der Larmor-Frequenz (der Frequenz der Strahlung) kann der Experimentator auf die chemische Umgebung des betreffenden Spins schließen.



¹⁰⁹ Genau genommen führt die Gegenwart von Elektronen in der Umgebung eines Kernspins dazu, dass das *lokale Magnetfeld* von der chemischen Umgebung abhängt.

¹¹⁰ Nur diese relative Phase ist messbar.

¹¹¹ Der Grund für die Präzession ist leider nicht schnell erklärt. Eine ähnliches Phänomen findet man bei Kreiseln

¹¹² Für die Larmor-Frequenz gilt $\omega_L = \gamma H_{loc} = g\mu_B H_{loc}$ mit γ dem magnetogyrischen Verhältnis, $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$ dem Bohrschen Magneton und H_{loc} dem lokalen magnetischen Feld.

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. 9.3) als auch mit Messungen „in der Zeitdomäne“ (links in Abb. 9.3) 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. Ähnlich geht man in der „FTIR-Spektroskopie“ vor. In der IR-Spektroskopie hat man keinen kohärenten Detektor zur Verfügung. Man sieht nicht die Schwingungen der Lichtwelle, sondern nur deren Intensität. Deshalb muss man ein Interferometer aufbauen (Quelle 113, siehe auch Abschnitt 5.2). Im UV-Vis Bereich ist das nicht nötig. Im UV-Vis Bereich hat man rauscharme Detektoren zur Verfügung. Dann ist es einfacher, das Licht mit einem Gitter oder einem Prisma spektral zu zerlegen und das gesamte Spektrum mit einem Photodioden-Array von (z.B.) 1024 separaten Detektoren aufzusammeln (und so ebenfalls den Multiplex-Vorteil zu gewinnen). Dann sieht zwar jeder einzelne Detektor wenig Licht, aber die Rausch-äquivalente Lichtleistung (noise-equivalent power, NEP) der Einzeldetektoren ist noch geringer.

Der Spin im Magnetfeld bildet ein Zwei-Niveau System. Den Energie-Abstand zwischen den Termen kann man über das Magnetfeld abstimmen. Dieses Termschema ist ganz außerordentlich einfach und gerade das ist sein Charme. Es gibt einen gut bevölkerten Zoo von Effekten, die man am liebsten an Spins studiert, eben weil das Termschema so einfach ist.^{114,115}

Merke

- Elektronen haben einen Spin und ein magnetisches Dipolmoment. Die Spin-Quantenzahl ist $1/2$.
- Bei schwacher Spin-Bahn-Kopplung kann man den Spin-Anteil eines Zustands separat vom Raum-Anteil behandeln. Der Spin-Anteil lebt in einem 2D-Hilbert-Raum.
- In der FT-NMR führt die Überlagerung von $(1,0)$ und $(0,1)$ zum $(1,1)$ -Zustand und damit zu einer „transversalen Magnetisierung“. Diese präzediert mit der Larmor-Frequenz um die Achse des Magnetfelds und sendet dabei eine Radio-Welle aus.

¹¹³ de.wikipedia.org/wiki/FTIR-Spektrometer

¹¹⁴ Ein anderes Zwei-Zustands-System, anhand dessen ebenfalls oft Experimente zu den Grundlagen der QM vorgenommen werden, ist das Licht mit seinen beiden Polarisationen. Auch für die Polarisationen gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Basis des Hilbert-Raums zu wählen (lineare Polarisationen, rechts- und links-zirkulare Polarisation, oder verschiedene elliptische Polarisationen). Licht ist ein dankbarer Diskussionsgegenstand, wenn man sich klar machen will, welche Effekte einfach einer Wellen-Natur zuzuschreiben sind (will sagen: welche bei hellem Licht und bei einzelnen Photonen gleichermaßen auftreten), und welche Effekte auf die QM im engeren Sinne zurückgehen. Die letzteren beobachtet am besten mit einzelnen Photonen. Mehr dazu hier: www.nobel.prize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2005/glauber-lecture.pdf

¹¹⁵ Auch für die Quantencomputer spielen Spin-Systeme eine große Rolle.

10 Das Wasserstoff-Atom und das Aufbau Prinzip

10.1 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 (so weit es für die Chemie von Bedeutung ist). Das Wichtigste am Wasserstoff-Atom ist der Umstand, dass man sich entschlossen hat, die „Elektronenkonfiguration“ aller anderen Atome nach den Orbitalen des Wasserstoffs zu benennen. Das ist der Inhalt des Aufbauprinzips.

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

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

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

Glg. 10.1

Nachdem die linke Seite nur von θ und φ abhängt, die rechte Seite aber nur von r abhängt, müssen beide Seiten konstant sein. Diese *Separations-Konstante* wurde $\hbar^2 l(l+1)$ genannt. $\hbar^2 l(l+1)$ ist auch Eigenwert zum \hat{L}^2 Operator (L der Drehimpuls). Die Orbitale zu $l = 0, 1, 2$ und 3 heißen auch s-, p-, d- und f-Orbitale. Wir setzen die Separations-Konstante ein und erzeugen eine Gleichung für den Radial-Anteil $R(r)$:

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

Glg. 10.2

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

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

Glg. 10.3

n (der Schalenindex, auch „Hauptquantenzahl“) ist eine neue Quantenzahl. $\rho = 2r/(na_0)$ ist ein auf den Bohr-Radius a_0 normierter Radius.¹¹⁶ L_{n-l-1}^{2l+1} sind die „zugeordneten Laguerre Polynome“. Es gilt z.B. $L_0^k = 1$ für alle k . Mit $L_0^l = 1$ wird der Radial-Anteil zum 1s-Orbital

¹¹⁶ Zur Erinnerung: $a_0 = \hbar^2(4\pi\epsilon_0)/(me^2)$.

$$R_{10}(r) = \sqrt{\frac{4}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

Glg. 10.4

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

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

Glg. 10.5

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

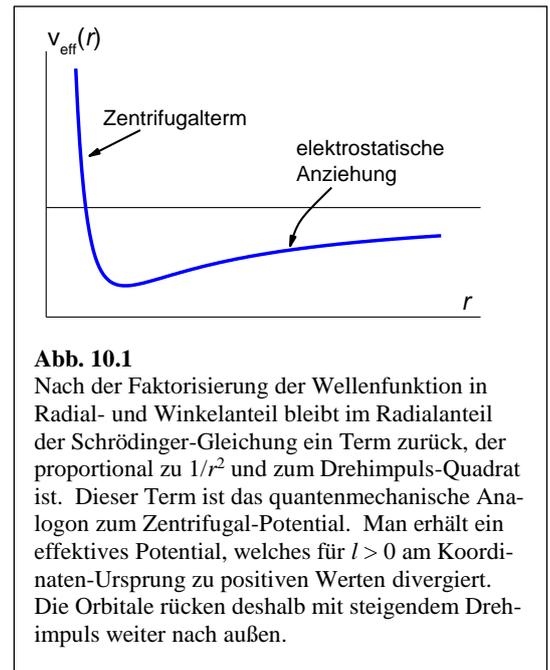
$$R_H = 109\,737\,316 \text{ cm}^{-1}.$$

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.¹¹⁷ Es gibt eine ganze Reihe von Korrekturen zu Glg. 10.5, unter anderem hervorgerufen durch die Spin-Bahn-Kopplung, Effekte des Kernspins, relativistische Effekte, Effekte der Quantenelektrodynamik und den endlichen Radius des Protons. Wir gehen über diese Korrekturen hinweg.

Eine abschließende Bemerkung zum Wasserstoff-Ion, H^+ . H^+ ist kein Kation wie jedes andere. H^+ ist ein Proton und hat damit eine Ausdehnung von 10^{-15} m. Im Vergleich zu allen anderen Atomen und Ionen (mit Durchmessern in der Größenordnung von einigen Bohr-Radien, also einigen 10^{-10} m) ist dies verschwindend gering. Aus der Sicht des Chemikers hat das H^+ -Ion (so gut wie) keinen Durchmesser. Trotzdem verhält sich das H^+ -Ion charakteristisch anders als das Elektron. Das liegt zum einen an seiner Masse. Das H^+ ist 1836 mal schweres als das e^- und bewegt sich entsprechend langsam und tunnelt seltener. Weiterhin ist es unterscheidbar vom e^- und nimmt daher nicht an der Antisymmetrisierung der Elektronen-Wellenfunktion teil (Abschnitt 15.3).



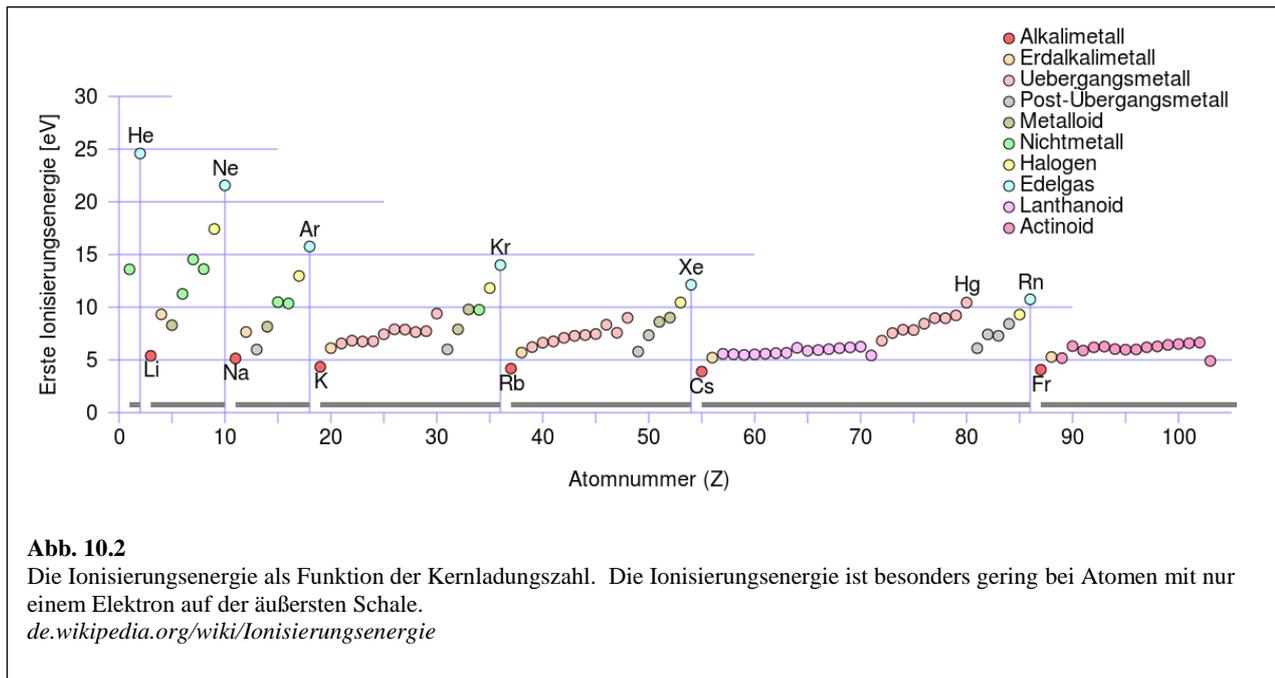
¹¹⁷ Fischer M. et al, Phys. Rev. Lett. 2004, 92, (23), 230802. Diese hochgenaue Messung ist möglich, obwohl der betreffende Übergang Dipol-verboten ist, denn die Auswahl-Regel ist $\Delta l = \pm 1$. Die Einzelheiten sind kompliziert.

Merke

- Für das Coulomb-Potential skalieren die Energie-Niveaus wie $-1/n^2$.

10.2 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.¹¹⁸ Die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen bestehen, aber sie lassen das Termschema in den Grundzügen intakt.¹¹⁹ 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



¹¹⁸ 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.

¹¹⁹ Diese Überlegung leitet bei dem schwersten nachgewiesenen Element mit der Ordnungszahl 118, dem Oganesson, spektakulär in die Irre. Formal handelt es sich um eine Edelgas mit der Elektronenkonfiguration $[Rn] 7s^2 7p^6$. Die Rechnungen besagen aber, dass das Verhalten der (Gesamtheit der) Elektronen eher durch eine „Fermi-Flüssigkeit“ charakterisiert ist, als durch das Aufbauprinzip. (Das „Thomas-Fermi-Modell“ wurde schon 1928 entwickelt.) Die Anomalie begründet sich unter anderem in starken Wechselwirkungen zwischen den Elektronen (statt einer dominierenden Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern). Auch eine starke Spin-Bahn-Kopplung und relativistische Effekte spielen eine Rolle. Die Polarisierbarkeit dieser Fermi-Flüssigkeit sollte anormal hoch sein. Deshalb sollte Oganesson sollte unter Standard-Bedingungen fest sein.

Für eine experimentelle Bestätigung dieser Vorhersage wird man sich gedulden müssen. Die Lebensdauer (des Kerns) liegt unter einer Millisekunde und man hat bisher nur einige wenige Atome anhand der Zerfallsprodukte nachgewiesen.

Natriums [Ne] 3s. Die des Broms ist [Ar] 3d¹⁰4s²4p⁵. Mit den Buchstaben in Klammern werden die Elektronen-Konfigurationen der gefüllten Schalen abgekürzt. Die Buchstaben bezeichnen die betreffenden Edelgase.

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.¹²⁰ 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. 10.2) 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 Ionisationsenergie. Diese Atome neigen dazu, Elektronen von ihren Nachbarn aufzunehmen.

Die Abschirmung ist beim Quecksilber effizienter als bei seinen Nachbarn im Periodensystem. Hg ist das „Edelgas unter den Metallen“. Die Wechselwirkung des quasi-freien Elektronengases mit den Ionenrümpfen ist so schwach, dass Hg bei Raumtemperatur flüssig ist. Interessant dabei: Die Abschirmung wird durch relativistische Effekte nochmal stärker, als sie ohnehin ist. Ohne Einstein wäre Quecksilber bei Raumtemperatur fest. Wegen der relativistischen Effekte fliegen die inneren Elektronen etwas langsamer um den Kern als das ohne Einstein der Fall wäre. Sie kommen dem Kern dann noch etwas näher und schirmen das Feld nach außen noch etwas besser ab.

Eine sehr kleine Abschirmung des Kernfelds am Ort der s-Elektronen durch p-Elektronen wird in Abb. 2.13 beschrieben. Sie ist wichtig in der XPS.

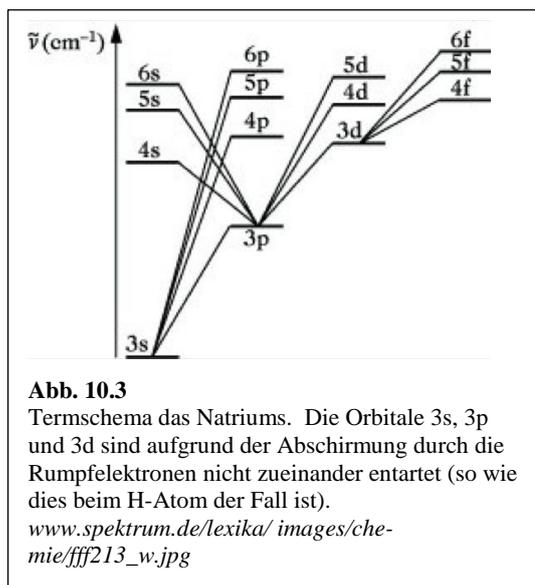


Abb. 10.3
 Termschema des Natriums. Die Orbitale 3s, 3p und 3d sind aufgrund der Abschirmung durch die Rumpfelektronen nicht zueinander entartet (so wie dies beim H-Atom der Fall ist).
www.spektrum.de/lexika/images/chemie/fff213_w.jpg

- 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 → p → d → f (Abb. 10.3).
- Der im letzten Spiegelstrich genannte Effekt bewirkt, dass die 4s-Orbitale vor den 3d-Orbitalen aufgefüllt werden. Die 3d-Elektronen liegen weiter innen als die 4s-Elektronen und tragen selten zu bindenden oder antibindenden Molekül-Orbitalen bei. Sie tragen über einen speziellen Mechanismus zu den sogenannten „Komplex-Bindungen“ bei. Die f-Elektronen liegen noch weiter innen. Sie tragen noch weniger zu Bindungen bei.
- Weil d- und f-Elektronen weniger zu Bindungen beitragen als s- und p-Elektronen, sind Atome mit gefüllten s- und p-Orbitalen (die Edelgase) besonders stabil. Moleküle sind besonders stabil, wenn für jedes Atom die Summe der 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).

¹²⁰ Es gibt unter Umständen auch eine schwache abschirmende Wirkung von äußeren Elektronen auf innere Elektronen. Sie dazu Abb. 2.13

- Aufgrund der Austausch-Wechselwirkung (Abschnitt 15.2) 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 16.1).
- Weil Drehimpulse zwischen Elektronen hin- und her übertragen werden, sind die Drehimpulse der einzelnen Elektronen keine Erhaltungsgrößen mehr (keine „guten Quantenzahlen“ mehr). Stattdessen ist der Gesamt-Drehimpuls erhalten. Die Addition von Drehimpulsen wird hier nicht behandelt.

Das Aufbau-Prinzip ist natürlich mehr als ein Schema, Elektronenkonfiguration zu benennen. Es begründet das Periodensystem und systematisiert die chemischen Eigenschaften der Elemente.

Merke

- Das Aufbauprinzip begründet die Benennung der Elektronenkonfiguration der Elemente und das Periodensystem. Es macht die chemischen Eigenschaften der Elemente verständlich.
- Die inneren Elektronen schirmen die äußeren Elektronen partiell vom Feld des Kerns ab.
- Die Abschirmung hebt für alle Atome außer dem Wasserstoff die l -Entartung auf.
- Weil die d-Orbitale weiter innen liegen als die bereits besetzten s-Orbitale der nächst-höheren Schale, tragen sie wenig zu Bindungen bei. Eine analoge Aussage gilt für f-Orbitale.

11 Spin-Bahn-Kopplung und Feinstruktur

Dass zwei Körper, die beide um einen Zentralkörper kreisen, Drehimpuls zwischen einander übertragen können, kennt man von Venus und Erde.¹²¹ Im Zusammenhang mit dem Aufbauprinzip (letzter Spiegelstrich in Abschnitt 10.2) sind wir darauf zurückgekommen.

Im Folgenden geht es um eine Kopplung zwischen *Eigen*-drehimpuls (Spin) und *Bahndrehimpuls desselben* Elektrons. Den Vorgang der Spin-Bahn Kopplung kann man sich an einem Beispiel aus der Astronomie klarmachen. Mond und Merkur haben beide eine solche erlitten. Beide haben sich früher unabhängig von ihrem Umlauf um Erde bzw. Sonne auch um die eigene Achse gedreht; beide führen aber heute eine sogenannte „gebundene Rotation“ durch. Wir sehen heute stets dieselbe Seite des Mondes. Im Falle von Mond und Merkur war die Spin-Bahn-Kopplung ein irreversibler Prozess. Sie wurde durch die Gezeiten-Wechselwirkung herbeigeführt. Obwohl weder Mond noch Merkur Ozeane haben, führte die Drehung zu einer kleinen Deformation der Körper, analog zu Ebbe und Flut auf der Erde. Auch auf der Erde führen Ebbe und Flut zu einer Spin-Bahn-Kopplung. Diese Effekte verlängern im Laufe der Zeit die Tage und verkürzen die Jahre. Auf kurzer Zeitskala sind diesem Effekt sind andere, stärkere Effekte überlagert (z.B. Umlagerungen von Masse zwischen Erdkern und

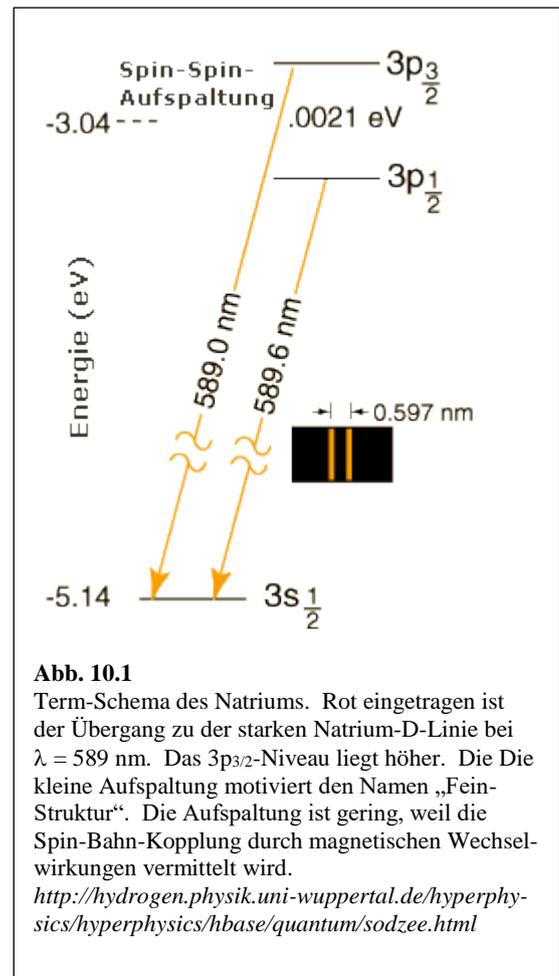


Abb. 10.1

Term-Schema des Natriums. Rot eingetragen ist der Übergang zu der starken Natrium-D-Linie bei $\lambda = 589 \text{ nm}$. Das $3p_{3/2}$ -Niveau liegt höher. Die kleine Aufspaltung motiviert den Namen „Feinstruktur“. Die Aufspaltung ist gering, weil die Spin-Bahn-Kopplung durch magnetischen Wechselwirkungen vermittelt wird.

<http://hydrogen.physik.uni-wuppertal.de/hyperphysics/hyperphysics/hbase/quantum/sodzee.html>

¹²¹ Wenn die Venus von innen an der Erde vorbeizieht, beschleunigt sie die Erde. Dieses Beispiel illustriert auch die Bedeutung von korrelierter Bewegung (Abschnitt 15.4). Solche korrelierten Bewegungen gibt es auch in der QM. Sie werden von der (relativ einfachen) Hartree-Fock-Theorie nicht erfasst.

Erdmantel, welche das Trägheitsmoment ändern). Für prähistorische Zeiten kann man die Tageslänge aus Fossilien ablesen. Vor 400 Mio Jahren dauerte der Tag nur 22 Stunden.

Für Elektronen und Kerne gibt es natürlich keine Gezeitenkräfte. Diese Rolle wird vom Magnetismus eingenommen. Lege für einen Moment das Zentrum der Koordinatensystem auf den Ort des Elektrons. (Dies ist ein beschleunigtes Koordinatensystem.) Aus Sicht des Elektrons stellt der ruhende Kern einen Kreisstrom dar, der am Ort des Elektrons ein Magnetfeld hervorruft. Ob der Spin parallel oder antiparallel zu diesem Feld steht, macht für die Energie einen kleinen Unterschied. Man spricht von der „Feinstruktur“. Historisch gab dieser kleine Unterschied Anlass zur Definition der „Feinstruktur-Konstante“. In natürlichen Einheiten ($\hbar = c = 4\pi\epsilon_0 = 1$) ist die Feinstruktur-Konstante äquivalent zum Quadrat der Elementarladung. Sie geht in ihrer Bedeutung über die Spektroskopie weit hinaus. (Siehe dazu auch das Ende von Abschnitt 18.2.)

Diese magnetische Wechselwirkung ist nicht dissipativ wie bei Mond und Merkur. Deshalb ist die Spin-Bahn-Kopplung in Atomen nicht irreversibel. Die Beiträge von Bahn und Spin zum Gesamt-Drehimpuls oszillieren viel mehr um ihre Mittelwerte. Hier gibt es eine Analogie zum Teilchen im Doppelmulden-Potential. Die Spin-Entartung von Termen mit $l > 0$ ist nicht perfekt. Man definiert eine neue Quantenzahl $j = l \pm s$. Im Falle des Natriums ist j entweder $1/2$ oder $3/2$. j ist in Abb. 10.1 oben als Index in den Term-Bezeichnungen eingetragen. Der Gesamt-Drehimpuls ist erhalten (j ist „eine gute Quantenzahl“), Bahndrehimpuls und Spin einzeln sind es nicht.

Die bekannteste Konsequenz der Spin-Bahn-Kopplung ist die Aufspaltung der Natrium-D-Linie, welche den $3s$ mit dem $3p$ Zustand verbindet (Abb. 10.1). Diese Linie hat eine Wellenlänge von 5889 \AA ($j = 1/2$) bzw. 5895 \AA ($j = 3/2$). Man kennt sie von den Natrium-Dampf lampen.

Die Spin-Bahn-Kopplung weicht auch eine wichtige Auswahlregel auf (das „Spin-Verbot“, $\Delta S = 0$). Dies ist wichtig für die Phosphoreszenz.

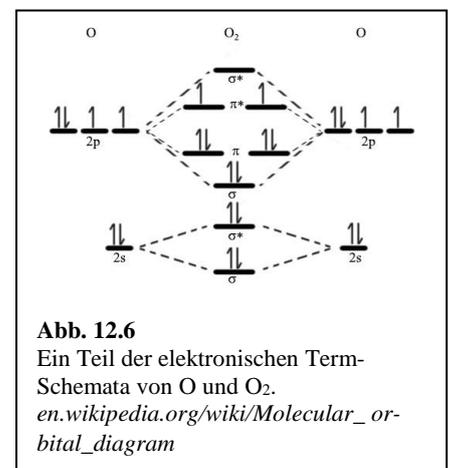
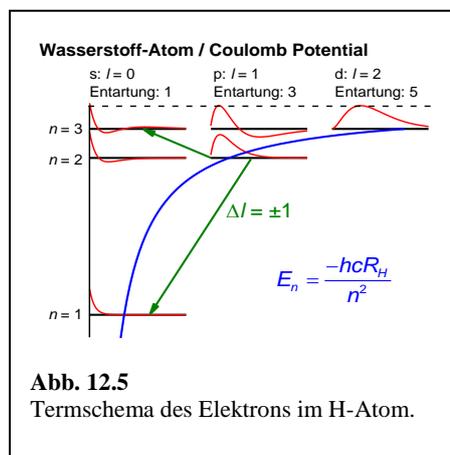
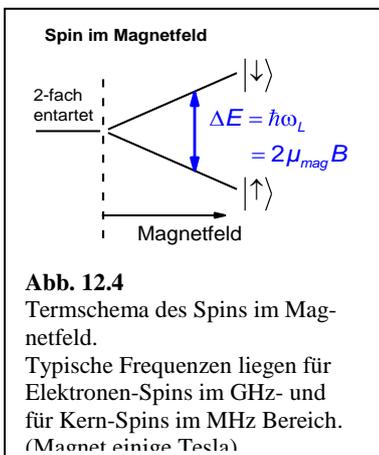
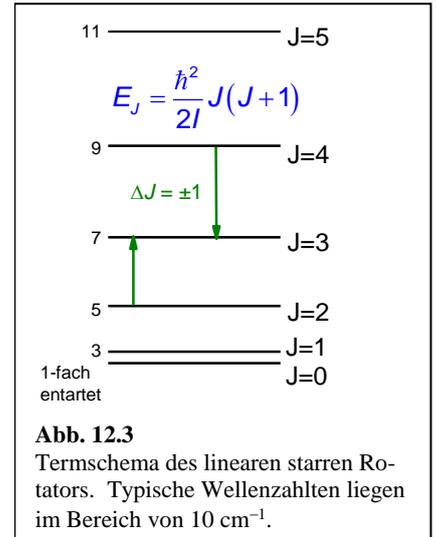
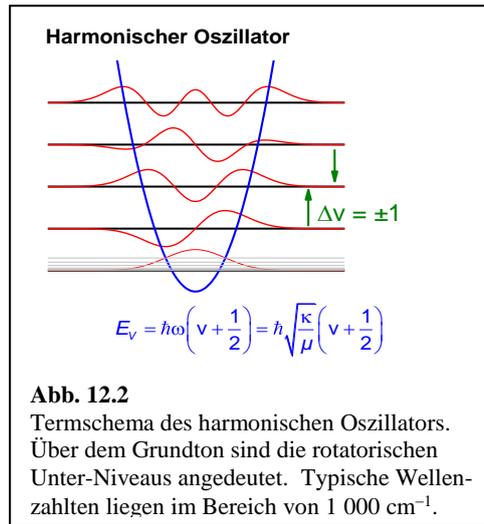
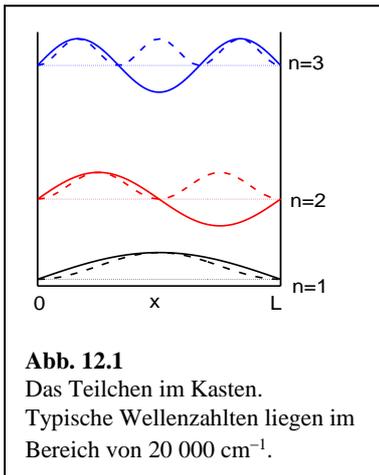
Die Faktorisierung einer Gesamt-Wellenfunktion in einen Raum-Anteil und einen Spin-Anteil ist nur möglich, wenn man die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigen darf.

Merke

- Nur die Summe von Bahn-Drehimpuls und Eigendrehimpuls (Spin) ist erhalten. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung kann Drehimpuls zwischen Spin und Bahn ausgetauscht werden.
- Weil es sich um einen magnetischen Mechanismus handelt, ist dieser Austausch langsam und die Konsequenzen dieser Kopplung für die Term-Schemata sind klein.
- Die Spin-Bahn-Kopplung weicht die Auswahlregel $\Delta S = 0$ auf.
- Die Spin-Bahn-Kopplung begrenzt die Gültigkeit der separaten Behandlung von Spin-Anteil und Bahn-Anteil von Wellenfunktionen.

12 Termschemata, ihre Untersuchung mit der Spektroskopie, und ihr Nutzen für die Berechnung von Gleichgewichtseigenschaften makroskopischer Materie

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 versehen. Die vertikale Skala ist eine Energie-Skala. Erlaubte Übergänge werden als Pfeile zwischen den Niveaus notiert. Welche Übergänge erlaubt und welche verboten sind, ist in den Auswahlregeln formuliert. Ein Übergang ist (Dipol-)erlaubt, wenn er mit einem nicht-verschwindenden Übergangs-Dipolmoment



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

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

Wir erinnern zunächst an die Termschemata, die besprochen wurden. Abb. 12.6 zeigt darüber hinaus – um die Perspektive anzudeuten – einen Teil des Term-Schemas der O₂-Moleküls. Wir haben hier verschiedene Termschemata separat aufgetragen, welche sich für reale Moleküle überlagern. Bisweilen sorgen die großen Unterschiede in den Energien ($E_{el} \gg E_{vib} \gg E_{rot}$) dafür, dass man den Überblick behält. In diesen Fällen erscheint die jeweils tieferliegende Ebene als eine Art „Bande“ oberhalb der jeweils höheren Ebene. Solche Banden sind bisweilen spektroskopisch nicht aufgelöst. Grundsätzlich können die Energieniveaus von auch nur mittelgroßen Molekülen in ihrer Gesamtheit zahlreich sein. Erschwerend treten die Feinstruktur (Spin-Bahn-Kopplung), die Hyperfein-Struktur (u.a. hervorgerufen durch Einflüsse des Kern-Spins) und mögliche Kopplungen zwischen verschiedenen Niveaus in das Bild mit ein. Man möchte das Iod-Molekül für einfach halten, aber das Iod-Molekül hat im UV-Vis-Bereich etwa 100 000 Absorptions-Linien. (Hier ist die Rede von isolierten Molekülen, nicht von Molekülen in einer Umgebung. Wechselwirkungen mit Nachbar-Molekülen machen das Bild noch bunter.)

Wir sind hier nicht quantitativ auf die Energie-Differenzen zwischen den verschiedenen Niveaus eingegangen. Die Werte dieser Differenzen sind weit gestreut. Deshalb kann man mit einem enorm breiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums Spektroskopie betreiben. Es beginnt bei der berühmten 21-cm Linie aus der Radio-Astronomie, auch verwendet im Wasserstoff-Maser. (Es sind 21 cm, nicht 21 cm⁻¹. Die Frequenz ist 1.42 GHz.) Dieser Übergang wird durch die Hyperfein-Struktur des Wasserstoff-Atoms hervorgerufen (eine Energie-Aufspaltung des 1s-Zustands hervorgerufen durch den Kern-Spin, der parallel oder antiparallel zum Spin des Elektrons stehen kann). Die Frequenz-Skala des Chemikers endet im tiefen Röntgenbereich (10¹⁸ Hz). Mit dieser Strahlung werden die Rumpf-Elektronen der schweren Elemente angeregt. Eine zentrale Frage ist immer, ob in einem Termschema oder einem Unterschema eines Termschemas die typischen Energiedifferenzen größer als $k_B T$, kleiner als $k_B T$, oder vergleichbar mit $k_B T$ sind. Im ersten Fall ist im thermischen Gleichgewicht stets nur der Grundzustand besetzt. Im zweiten Fall sind viele angeregte Zustände besetzt und es gilt (oft aber nicht immer) der Gleichverteilungssatz. In den ersten beiden Fällen spielen die Einzelheiten der Termschemata für die Materialeigenschaften keine große Rolle. Das ist im dritten Fall anders. Der dritte Fall liegt oft bei den Termschemata der Schwingungen vor.

Wir kommen nun zu dem Zusammenhang zwischen den Termschemata und den Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie. Dieser Zusammenhang ist – zumindest grundsätzlich – einfach. Wir machen im Folgenden einen kurzen Exkurs in die statistische Physik. Als ein erstes Beispiel wählen wir die Berechnung der Wärmekapazität von gasförmigem CO₂. Die experimentellen Werte sind in Abb. 12.7 eingetragen. Achtung: Es gibt hier keine einfachen Regeln. Der Gleichverteilungssatz greift nicht, weil die Schwingungen partiell eingefroren sind. Deshalb hängt die Wärmekapazität von der Temperatur ab.

Es muss zunächst daran erinnert werden, dass die spezifische Wärmekapazität gegeben ist als die Ableitung der molaren Inneren Energie nach der Temperatur:

$$c_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \quad \text{Glg. 12.1}$$

Die Innere Energie U und die Freie Energie A sind verknüpft durch die Relation

$$U = A + TS \quad \text{Glg. 12.2}$$

(Oft merkt man sich die inverse Relation $A = U - TS$.) Die Entropie S ist gegeben

Glg. 12.3

$$S = - \left(\frac{dA}{dT} \right)_V$$

Wenn man also die Freie Energie A als Funktion der Temperatur kennt, kann man sich – relativ einfach – die Wärmekapazität errechnen. *Alle* Gleichgewichts-Eigenschaften der Materie¹²² 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.

Ein zentrales Ergebnis der statistischen Mechanik ist eine Formel, die A mit den Termschemata verbindet. Die Freie Energie ist gegeben als

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

Glg. 12.4

Q ist die *Zustandssumme*. Die Zustandssumme errechnet man aus den Termschemata gemäß

$$Q = \sum_{\text{Zustände } i} \exp \left(- \frac{E_i - E_0}{k_B T} \right)$$

Glg. 12.5

E_0 ist die Energie des Grundzustands.

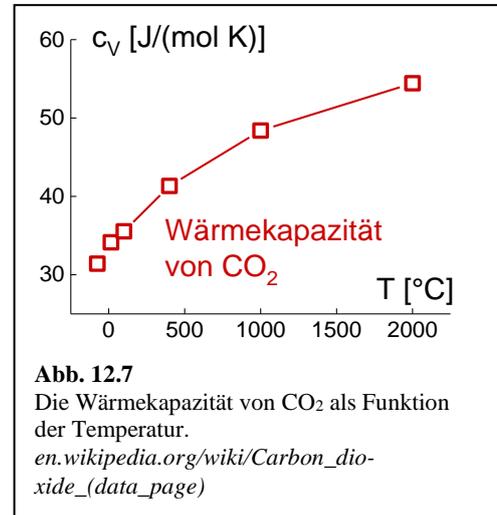
Glg. 12.4 ist so fundamental, dass wir sie kurz beweisen. Wir greifen hier vor auf die Definition der Entropie aus Abschnitt 17.2. Es gilt

Glg. 12.6

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum p_i \ln p_i = -k_B \sum p_i \ln \frac{\exp(-(E_i - E_0)/k_B T)}{Q} \\ &= -k_B \sum p_i \left(-(E_i - E_0)/k_B T - \ln Q \right) = \frac{1}{k_B T} k_B \sum p_i (E_i - E_0) + k_B \sum p_i \ln Q \\ &= \frac{U - U_0}{T} + k_B \ln Q \end{aligned}$$

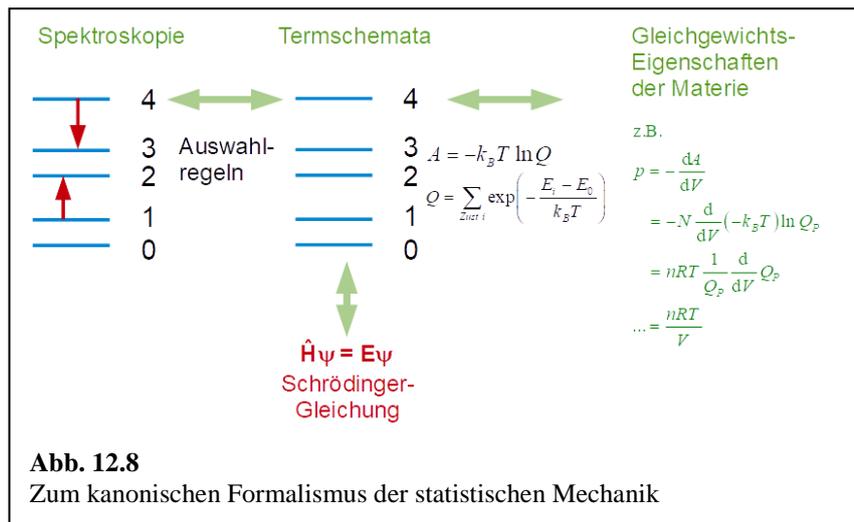
Glg. 12.4 folgt mit $A = U - TS$, wobei der Energie-Nullpunkt bei U_0 gewählt wurde.

Grundsätzlich ist die Vorgehensweise einfach und wir könnten mit den Kenntnissen, die wir in dieser Vorlesung erarbeitet haben, die spezifische Wärmekapazität von CO_2 errechnen. (Details sind Teil der Vorlesung „Statistische Thermodynamik“.) Es würde sich eine kleine Differenz zwischen der Rechnung und



¹²² Nur die *Gleichgewichts*-Eigenschaften werden von diesem Formalismus erfasst. Bei Stahl mit seinem Gedächtnis kann die Zustandssumme ihre Wirkung nicht entfalten.

den experimentellen Werten ergeben, weil wir für dieser Rechnung CO₂ als ein ideales Gas (ohne intermolekulare Wechselwirkungen) approximieren müssen. Grundsätzlich werden auch intermolekulare Wechselwirkungen von diesem Formalismus erfasst. Es muss aber dann das Termschema nicht für die isolierten Moleküle errechnet werden, sondern für die Probe als Ganze. Das ist komplizierter, ändert aber nichts an dem Verfahren als solchem.



Dieser Formalismus bleibt auch dann intakt, wenn die Moleküle aufgrund häufiger „Messungen“ (will sagen: Wechselwirkungen) nicht in den Energie-Eigenzuständen vorliegen, sondern in Überlagerungen derselben. Das wird eindrücklich belegt bei der Berechnung einer Teil-Zustandssumme, nämlich der sogenannten Translations-Zustandssumme. Diese erfasst nur Translation, nicht Vibration und Rotation. Für die Berechnung der Translations-Zustandssumme verwendet man das Termschema des Teilchens im Kasten (!). Der Kasten ist hier nicht einige Å breit, so wie bei Molekülen (Abschnitt 4.6), sondern einige cm. Die Moleküle bilden keine stehenden Wellen im Gefäß. Die Moleküle bilden Wellenpakete, welche sich aus einer Überlagerung von stehenden Wellen ergeben (Abb. 4.19). Die Translations-Zustandssumme wird gleichwohl aus dem Termschema der Energie-Eigenzustände errechnet.

Wir errechnen als Beispiel den Druck eines einatomigen idealen Gases. Es gilt

$$p = -\frac{dA}{dV} = -N_{\text{partikel}} \frac{dA_{\text{partikel}}}{dV} \tag{Glg. 12.7}$$

Wir haben benutzt, dass für das ideale Gas die Freie Energie die Summe der Freien Energien der Einzelteilchen ist.¹²³ Wir nutzen aus, dass $A = -k_B T \ln Q$

$$p = -N_{\text{partikel}} \frac{d}{dV} (-k_B T) \ln Q_{\text{partikel}} = nRT \frac{1}{Q_{\text{partikel}}} \frac{d}{dV} Q_{\text{partikel}} \tag{Glg. 12.8}$$

Die Partikel-Zustandssumme Q_{partikel} (auch: „Molekül-Zustandssumme“, obwohl es sich hier um ein Atom handelt) ist

¹²³ Das ist streng genommen nur für die Ableitung $\partial A / \partial V$ strikt korrekt. Für die Freie Energie selbst gilt $A_{\text{tot}} = N_{\text{partikel}} A_{\text{partikel}} - (N_{\text{partikel}} \ln(N_{\text{partikel}} - 1))$. Der zweite Term ist eine Konsequenz der Ununterscheidbarkeit. Er verschwindet bei der Ableitung nach V .

Glg. 12.9

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{Partikel}} &= \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{8mL^2 k_B T}\right) \\
 &= \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2 n_x^2}{8mL^2 k_B T}\right) \exp\left(\frac{-h^2 n_y^2}{8mL^2 k_B T}\right) \exp\left(\frac{-h^2 n_z^2}{8mL^2 k_B T}\right) \\
 &= \left(\sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2 n_x^2}{8mL^2 k_B T}\right)\right)^3
 \end{aligned}$$

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. 12.10

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{Partikel},1D} &= \left(\sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-h^2 n_x^2}{8mL^2 k_B T}\right)\right)^3 \approx \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{n_x^2}{2\sigma^2}\right) dn_x \\
 \text{mit } \sigma^2 &= \frac{1}{2} \frac{8mL^2 k_B T}{h^2}
 \end{aligned}$$

Weil die Niveaus dicht liegen, kann man von der Summe zum Integral übergehen. Wir finden eine Gauß-Funktion und nennen deren Standardabweichung σ . Das Integral der Gauß-Funktion darf man sich merken als

Glg. 12.11

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx = \sqrt{2\pi}\sigma$$

Damit folgt (beachten Sie die Integralgrenzen)

Glg. 12.12

$$Q_{\text{Partikel},1D} = \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{1}{2} \frac{8mL^2 k_B T}{h^2}} = \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{h^2}} L = \frac{L}{\Lambda}$$

Im letzten Schritt wurde die thermische Wellenlänge $\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$ eingeführt. Λ ist von der Größenordnung des Durchmessers der Wellenpakete (nicht trivial und nicht strikt immer korrekt, aber unwesentlich für das hier vorgeführte Argument). Mit $V = L^3$ ergibt sich

Glg. 12.13

$$Q_{\text{Partikel}} = \left(\frac{L}{\Lambda}\right)^3 = \frac{V}{\Lambda^3}$$

Einsetzen in Glg. 12.8 ergibt ... das ideale Gasgesetz:

Glg. 12.14

$$p = nRT \frac{\Lambda^3}{V} \frac{d}{dV} \frac{V}{\Lambda^3} = \frac{nRT}{V}$$

Merke

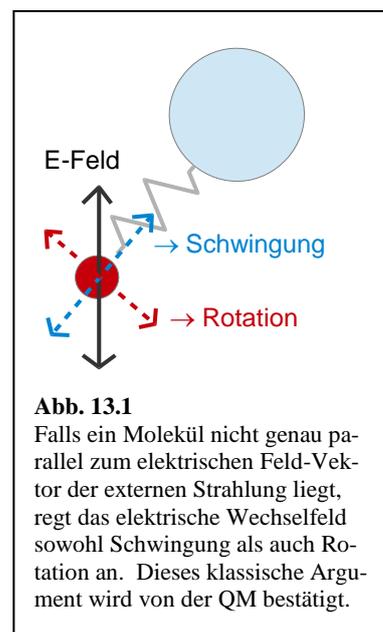
- Die Termschemata sind ein zentrales Bindeglied zwischen der QM, der Spektroskopie und den Eigenschaften der Materie.
- In einem Termschema wird jedes Energieniveau (bisweilen umgerechnet in Wellenzahlen) als eine horizontale Linie notiert. Die vertikalen Abstände bezeichnen die Energiedifferenzen.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

13 Rotations-Schwingungs-Spektren

13.1 Allgemeines

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

Es zeigt sich, dass man die Rotation auch anhand der kombinierten Anregung mit Schwingungen studieren kann. Das ist der Inhalt des folgenden Abschnitts. Abb. 13.1 illustriert auf klassischer Ebene, warum ein elektrisches Wechselfeld, welches eine Schwingung anregt, gleichzeitig auch eine Rotation anregen kann. Im allgemeinen wird das Molekül nicht parallel zum Feld-Vektor stehen. Dann muss man den Feldvektor in Komponenten parallel und senkrecht zur Schwingungsrichtung zerlegen. Die Komponente senkrecht zur Schwingungs-Richtung übt ein Drehmoment aus und regt damit eine Rotation an. Die quantenmechanische Rechnung zeigt, dass bei linearen Moleküle *immer* mit einer Schwingung auch eine Rotation angeregt wird. Die Auswahlregeln lautet $\Delta v = \pm 1$ für die Schwingung (den harmonischen Oszillator vorausgesetzt) und $\Delta J = \pm 1$ für die Rotation (mit J der Rotationsquantenzahl). Übergänge mit $\Delta J = 0$ (also eine Anregung der Schwingung ohne simultane Anregung der Rotation) sind für lineare Moleküle nicht erlaubt. Übergänge mit $\Delta J = 0$ sind erlaubt, falls die Rotations-Achse nicht senkrecht auf dem Übergangs-Dipolmoment der Schwingung steht. Für lineare Moleküle stehen die Schwingungs-Richtung und die Rotations-Achse stets senkrecht zueinander.



Der Umstand, dass lineare Moleküle nicht um ihre Hauptachse rotieren können, ist übrigens nicht trivial. An dieser Stelle wird oft dahingehend argumentiert, dass die Atome als Punkte zu betrachten seien und dass Punkte nicht rotieren können. Diese Aussage kann man etwas präzisieren. Weder das Chlor-Atom noch das Wasserstoff-Atom im HCl sind Punkte im engeren Sinne. Das HCl-Molekül hat eine endliche Ausdehnung auch senkrecht zu seiner Hauptachse. Aber: Diese endliche Ausdehnung hat ihre Ursache in der endlichen Ausdehnung der *Elektronenhüllen*. Wenn das HCl-Molekül um seine Hauptachse rotiert, dann

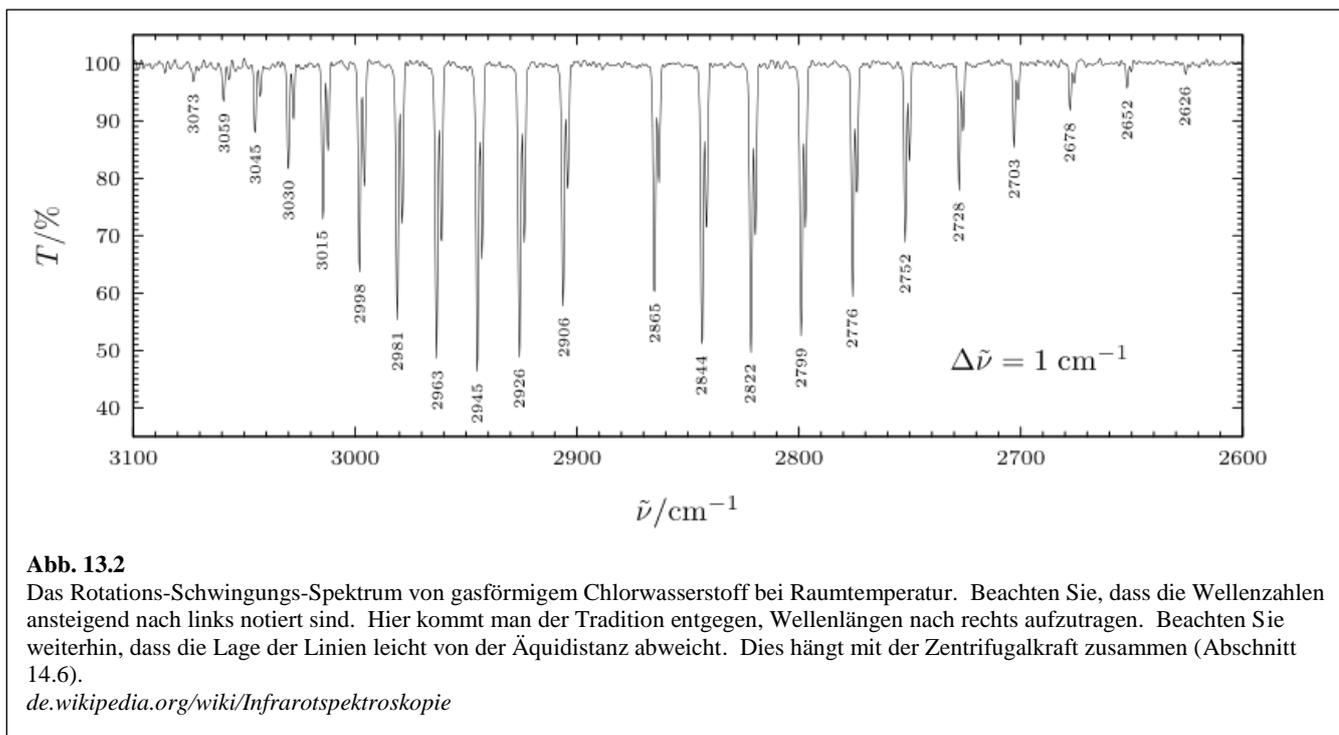


Abb. 13.2

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 Lage der Linien leicht von der Äquidistanz abweicht. Dies hängt mit der Zentrifugalkraft zusammen (Abschnitt 14.6).

de.wikipedia.org/wiki/Infrarotspektroskopie

kommt dies deshalb auch einer elektronischen Anregung gleich. Diese elektronische Anregung gibt es (!). Sie erfolgt aber im UV, nicht im Infraroten.

Dies Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ führt zu der charakteristischen Gestalt des Rotations-Schwingungs-Spektrums wie in Abb. 13.2 gezeigt.^{124, 125} Man sieht zwei Zweige (den „P-Zweig“ und den R-Zweig“), bestehend aus äquidistanten Linien. Für den P-Zweig ist die Wellenzahl etwas kleiner als die Wellenzahl der reinen Schwingungsübergangs. Für diesen Zweig ist $\Delta J = -1$. Für den R-Zweig ist es umgekehrt. (Achtung: Die *Linien* sind äquidistant, nicht die Terme. Für den harmonischen Oszillator sind die Terme äquidistant, was zu einer einzigen Linie führt.) Zwischen P-Zweig und R-Zweig liegt für manche Moleküle und Schwingungen ein „Q-Zweig“, entsprechend zu $\Delta J = 0$. Auf dem Q-Zweig liegen alle Rotationsübergänge (nahezu) übereinander und es handelt sich deshalb um eine einzelne, kräftige Linie. Abweichungen von dem Modell des starren Rotators bewirken, dass die Wellenzahlen zu den verschiedenen 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. 13.1

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

¹²⁴ www.phys.ufl.edu/courses/phy4803L/group_III/infra_red/irspec.pdf

¹²⁵ Solche Rotations-Schwingungs-Spektren sieht man nur, wenn das Medium in der Tat gasförmig ist. In Flüssigkeiten können die Moleküle nicht frei rotieren. Dazu gibt es eine interessante historische Notiz. An hydrophoben Oberflächen in Wasser bilden sich bisweilen Nanobubbles und Nanopancakes. Diese sieht man mit dem Rasterkraftmikroskop. Kritiker sagten: „Na ja, da sieht man irgendwas. Das könnte auch Schmutz sein.“ Die Proponenten der Nanobubbles zeigten dann IR Spektren von diesen Proben. Man sah die Rotation-Substruktur von CO₂. Das ließ die Kritiker verstummen. Diese Objekte waren gasförmig, kein Zweifel.

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. 13.2

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

Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Energieniveaus ist:

Glg. 13.3

$$\begin{aligned} hv &= E_J - E_{J-1} = hcB(J(J+1) - (J-1)J) \\ &= hcB(J^2 + J - J^2 + J) = 2hcBJ \end{aligned}$$

Dieses Argument ist in Abb. 13.3 nochmals skizziert. Wenn man noch bedenkt, dass man durch hc teilen muss, um von der Energiedifferenz 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 Winkelgeschwindigkeit ist (Abschnitt 8.3). Das Trägheitsmoment spielt für die Rotation die Rolle, welche die Masse in der Translation hat. Wir betrachten ein zwei-atomiges Molekül. Liege die Rotationsachse senkrecht zur Molekül-Achse. Dann gilt

Glg. 13.4

$$I = \mu r^2$$

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

In Abb. 13.2 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.

13.2 Zu den Linienstärken

Wir besprechen im Folgenden die Stärken der verschiedenen Linien. Vorbereitend präzisieren wir den Begriff der Linienstärke. Betrachte einen Gasraum,¹²⁶ welche mit einem absorbierenden Medium gefüllt ist. Die Absorptionswahrscheinlichkeit am Ort x ist stets proportional zur Intensität des Lichts am Ort x . Deshalb gilt die Differentialgleichung

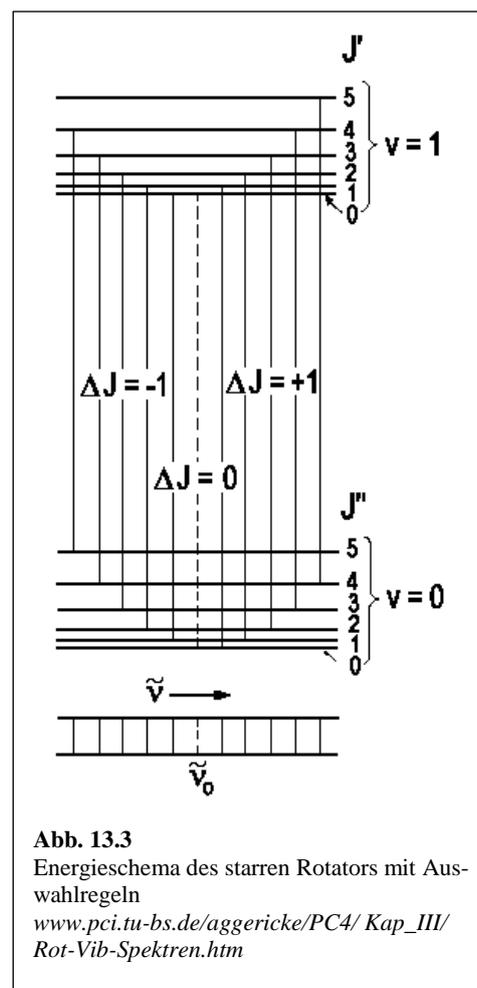


Abb. 13.3
Energieschema des starren Rotators mit Auswahlregeln
www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/Kap_III/Rot-Vib-Spektren.htm

¹²⁶ Ein Gasraum statt einer Flüssigkeit, weil Effekte des lokalen Feldes, die in kondensierter Materie auftreten, hier außen vor bleiben sollen.

Glg. 13.5

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

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

Glg. 13.6

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

Man kann Glg. 13.6 invertieren gemäß

Glg. 13.7

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

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.¹²⁷ Weil photothermische und photoakustische¹²⁸ Spektroskopie auf der Detektion von Wärme (statt der transmittierten Intensität) aufbauen, sind sie nur auf Absorption empfindlich.

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

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

Glg. 13.8

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

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

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

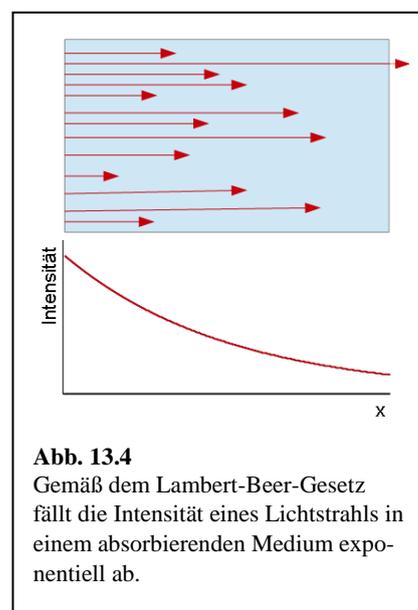


Abb. 13.4
Gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz fällt die Intensität eines Lichtstrahls in einem absorbierenden Medium exponentiell ab.

¹²⁷ Absorption führt meistens, aber nicht strikt immer zu einer Wärmeentwicklung. Es kann auch zu nachfolgender Fluoreszenz kommen.

¹²⁸ Bei der photoakustischen Spektroskopie macht man sich zunutze, dass eine periodische Wärmeausdehnung eine Schallwelle auslöst.

Der Logarithmus in Glg. 13.8 (und auch in Glg. 13.7) ist dann von besonderer Bedeutung, wenn die Transmission nahe bei der Null liegt. Wenn man die Transmission selbst betrachtet, mag der Unterschied zwischen 1 % und 0.1 % als klein erscheinen. Er ist u.U. auch schwer zu messen. Für den Extinktionskoeffizienten macht dieser Unterschied aber eine Dekade aus, genauso wie der Sprung von 100 % zu 10 %. (Unter Umständen muss man sich bei der Bestimmung des Logarithmus aus experimentellen Daten vergewissern, dass man die Null-Linie mit ausreichender Genauigkeit kennt. Streulicht kann an dieser Stelle große Fehler verursachen.)

In der Nähe einer Absorptionslinie hängen der Extinktionskoeffizient und der dekadische molare Extinktionskoeffizient stark von der Frequenz ab. Die Einzelheiten werden durch die Linienform $g(\nu)$ gegeben. Es ist günstig, über die Linie zu integrieren und so zum integralen Extinktions-Koeffizienten¹²⁹ zu gelangen:

$$A = \int_{\text{Linie}} \epsilon(\nu) d\nu$$

Glg. 13.9

Man invertiert Glg. 13.9 bisweilen und schreibt

$$\epsilon(\nu) = A g(\nu)$$

Glg. 13.10

$g(\nu)$ beschreibt die Form der Linie (die von vielen Faktoren abhängt und die wir hier nicht besprechen).¹³⁰

Der integrale Extinktionskoeffizient A ist unabhängig von der Linienform.¹³¹ Für A gilt die Formel

Glg. 13.11

$$A = p_1 g_2 \frac{N_A}{hc\epsilon_0} \frac{10}{\ln 10} \frac{8\pi^2}{12} n\nu_{21} |\bar{\mu}_{TDM}|^2$$

p_1 ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Molekül im Ausgangszustand befindet, g_2 die Anzahl der zugänglichen Ziel-Zustände, n ist der Brechungsindex, ν_{21} ist die Frequenz des Übergangs und $\bar{\mu}_{TDM}$ ist das

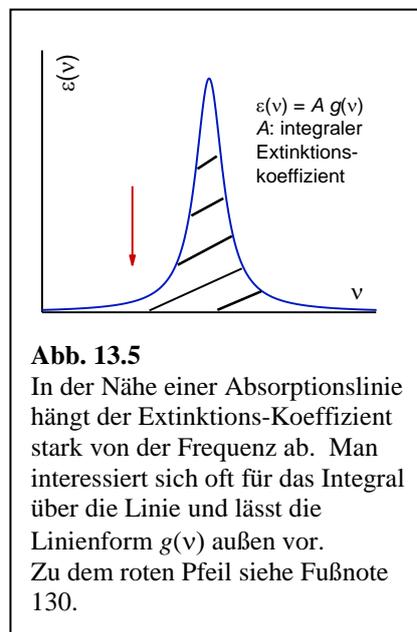


Abb. 13.5

In der Nähe einer Absorptionslinie hängt der Extinktions-Koeffizient stark von der Frequenz ab. Man interessiert sich oft für das Integral über die Linie und lässt die Linienform $g(\nu)$ außen vor. Zu dem roten Pfeil siehe Fußnote 130.

¹²⁹ Die Zusätze „dekadisch“ und „molar“ lässt man oft der Kürze halber weg.

¹³⁰ Man beachte, dass aufgrund der endlichen Linienbreite eine gewisse Absorptions-Wahrscheinlichkeit auch dann vorliegt, wenn die Energie des Photons etwas kleiner ist als die Energie-Differenz zwischen beiden Zuständen (roter Pfeil in Abb. 13.5). Das liegt etwas verkürzt gesagt daran, dass die Lebensdauer des angeregten Zustands endlich ist. Je kürzer die Lebensdauer, desto breiter die Linie und desto wahrscheinlicher eine Absorption auch dann, wenn die Energie eigentlich nicht ganz ausreicht (s. auch Fußnote 52).

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 Teraelektrovolt steigern würde. Es gab Anzeichen für ein solches Szenario aus Versuchen mit Stoß-Energien, die für die Erzeugung des Higgs-Bosons *nicht* ausreichten.. Man bat die Steuerzahler um einen Betrag von 1.6 Milliarden Euro (für Bau und Betrieb des LHC in Genf), um das Higgs-Teilchen auch wirklich zu entdecken. Man versprach: „Das klappt“ ... und im Jahr 2012 klappte es wirklich.

¹³¹ Wir haben als die Integrations-Variable die Frequenz ν statt der Kreisfrequenz ω gewählt. Hätten wir ω gewählt, wären die Werte von A um einen Faktor 2π größer. Dieses Konventionsproblem zieht sich durch die gesamte Optik.

Übergangs-Dipolmoment. Diese Gleichung vernachlässigt die Möglichkeit der stimulierten Emission. Weiterhin geht diese Formel über Effekte des lokalen Feldes¹³² hinweg.

Auf einer eher qualitativen Ebene kommen verschiedene Effekte zusammen:

- Die Stärke einer Linie (das Integral über der Linie) ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangs-Dipolmoments. Eine detaillierte Rechnung zeigt, dass das Übergangs-Dipolmoment für den linearen starren Rotator ist gegeben als $(J+1)/(2J+1)\mu_v$ mit μ_v dem Übergangs-Dipolmoment der Schwingung.¹³³ Es gibt also eine kleine J -Abhängigkeit (die man oft vernachlässigt).
- Die Stärke einer Linie ist proportional zur Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustands. Diese ist gemäß Boltzmann-Verteilung proportional zu $(2J+1)\exp(-hcBJ(J+1)/(k_B T))$. Der Vorfaktor $(2J+1)$ ist der Entartungsgrad; der Exponentialterm ist der Boltzmann-Faktor.
- Die Stärke einer Linie hängt davon ab, ob eine stimulierte Emission die Absorption partiell kompensiert. Man könnte die Aussage im letzten Spiegelstrich präzisieren: Die Absorptionswahrscheinlichkeit hängt ab von der *Differenz* der Besetzungszahlen im Ausgangs- und im Zielzustand. Die Besetzungszahlen im Zielzustand sind aber für Rotations-Schwingungs-Spektren stets klein. Der Quotient der Besetzungszahlen ist im thermischen Gleichgewicht gegeben als $\exp(-\Delta\varepsilon/(k_B T)) = \exp(-hc\tilde{\nu}/(k_B T))$ mit $\tilde{\nu}$ der Wellenzahl. Die Wellenzahl ist für HCl nahe bei 2900 cm^{-1} . Die Kombination von Parameter $k_B T/(hc)$ ist für Raumtemperatur 207 cm^{-1} . (Das letztere sollte man sich merken.) Nachdem der Exponent im Boltzmann-Faktor für die Schwingungsanregung wesentlich größer ist als 1, ist die Besetzungszahl des Ziel-Zustands klein. Der Einfluss der stimulierten Emission auf die Linienstärken in der IR-Spektroskopie ist deshalb vernachlässigbar. (Das ist in der NMR wegen der geringeren Energie-Differenzen anders. Dort beträgt der Unterschied in den Populationen der Zustände einige 10 ppm. Dies senkt die Empfindlichkeit erheblich.)
- Die Linienstärke ist proportional zur Anzahl der zugänglichen *Ziel*-Niveaus. Diese ist aber nicht gleich dem Entartungsgrad des Ziel-Niveaus, weil es eine weitere Auswahlregel bezüglich der z -Komponente des Drehimpulses gibt. Es gilt $\Delta J_z = 0$ oder ± 1 („ $\Delta J_z = 0, \pm 1$ “).

Wenn man die Argumente aus dem zweiten und dem vierten Spiegelstrich zusammenführt, ergibt sich eine Proportionalität der Linienstärke zu $(J'+J''+1)\exp(-hcBJ(J+1)/(k_B T))$. J'' und J' sind dabei die Rotationsquantenzahlen des tiefer-liegenden und des höherliegenden Niveaus. J bezeichnet den Ausgangszustand. Warum sind die Linien links in Abb. 13.3 (R-Zweig) etwas stärker als rechts?

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 134. Komplikationen sind u.a. die Tensor-Natur des Trägheitsmoments, Elektronen-Spins und Kern-Spins, die Ober- und Kombinationstöne und allgemeiner Konsequenzen der Nichtlinearität. (Abschnitt 14.6). 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 Rotationsquanten-

¹³² Das lokale elektromagnetische Wechselfeld ist in kondensierter Materie wegen der von den Nachbarmolekülen gestreuten Strahlung verschieden vom externen Lichtfeld. Das Stichwort ist hier die Lorentz-Lorenz-Gleichung, die aber – man kann es nicht oft genug sagen – eine Approximation ist.

¹³³ Kapitel 4.2.3 in Demtröder, W., *Molekülphysik*. Oldenbourg: 2003.

¹³⁴ en.wikipedia.org/wiki/Rotational_spectroscopy

zahl (meist K genannt). Diese steigert die Anzahl der Linien und die Komplexität der Spektren weiter. Ammoniak mit der „pyramidalen Inversion“ ist ein Spezialfall. Die Inversion des Ammoniaks ist gut sichtbar – aber in ihrer Auswirkung auf die IR-Spektren nicht in einem Satz erklärt. Wir lassen Einzelheiten außen vor.

Merke

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

13.3 Mathematischer Exkurs: Motivation von $\Delta J = \pm 1$ am Beispiel des 2D-Rotators

Um die Auswahlregeln zu begründen, muss man das Übergangsdipolmoment errechnen. Dies kann man für Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ am Beispiel des 2D-Rotators relativ einfach nachvollziehen.

Ein Übergang ist dann Dipol-erlaubt, wenn die kohärente Superposition zwischen Anfangszustand und Endzustand eine oszillierende Dipol-Antenne darstellt. Seien $|i\rangle$ und $|f\rangle$ die Raum-Anteile von Anfangs- und Endzustand. Wir lassen Normierungskonstanten i.F. weg. Das Dipolmoment errechnet sich als

Glg. 13.12

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \langle \psi | \hat{\vec{\mu}} | \psi \rangle = \langle \psi | -e\hat{r} | \psi \rangle$$

$\langle \dots \rangle$ ist hier der Erwartungswert. $\hat{\vec{\mu}}$ ist der Dipol-Operator. Das Dipolmoment der kohärenten Überlagerung ist gegeben als

Glg. 13.13

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}_{\text{superpos}} \rangle &= -e \left(\langle i | \exp(i\omega_i t) + \langle f | \exp(i\omega_f t) \right) \hat{r} \left(|i\rangle \exp(-i\omega_i t) + |f\rangle \exp(-i\omega_f t) \right) \\ &= -e \langle i | \hat{r} | i \rangle - e \langle f | \hat{r} | f \rangle - e \langle i | \hat{r} | f \rangle \exp(-i\Delta\omega t) - e \langle f | \hat{r} | i \rangle \exp(i\Delta\omega t) \end{aligned}$$

Wir haben hier (willkürlich) den Übergangszustand als die symmetrische Summe gewählt. Der Raumanteil ist also $(|i\rangle + |f\rangle)$. (Die Normierung wurde unterschlagen.) Für die beiden ersten Terme verschwindet die Zeitabhängigkeit nach Multiplikation mit dem konjugiert komplexen Zustand. Für die Mischterme tut sie das *nicht*. $\Delta\omega$ ist die Differenz der beiden Frequenzen ω_f und ω_i .

Voraussetzung für das Entstehen einer oszillierenden Dipolantenne ist also, dass die Größe $\langle f | (-e\hat{r}) | i \rangle$ ungleich null ist. Die Größe $\langle f | (-e\hat{r}) | i \rangle$ ist das *Übergangs-Dipolmoment* (englisch: transition dipole moment). Wir nennen es $\vec{\mu}_{TDM}$. Manchmal heißt $\vec{\mu}_{TDM}$ auch „Matrix-Element“ (dann oft mit den Buchstaben M_{if})

Zwei Randbemerkungen:

- Die Größe $\langle i | (-e\hat{r}) | i \rangle$ ist das *permanente* Dipolmoment des Ausgangszustands.
- Die Stärke eines Übergangs ist proportional zu $|\langle \vec{\mu}_{TDM} \rangle|^2$. Das Betrags-Quadrat meint dabei sowohl das innere Vektor-Produkt mit sich selbst, als auch die Multiplikation mit der konjugiert-komplexen Größe.

Wir betrachten jetzt den 2D-Rotator. Einzige Variable ist der Winkel φ . Die Zustände $|m\rangle$ und $|m'\rangle$ (Ausgangs- und Zielzustand) sind gegeben als die Funktion $\exp(im\varphi)$ und $\exp(im'\varphi)$. Wir betrachten die x -Komponente des Dipolmoments und ersetzen deshalb den Operator $-e\hat{r}$ durch den Operator $-ex$. Der Operator x meint eine Multiplikation mit x , letzteres gegeben als $\cos(\varphi) = 1/2(\exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi))$. Das Übergangs-Dipolmoment zwischen den Zuständen $|m\rangle$ und $|m'\rangle$ wird zu

Glg. 13.14

$$\begin{aligned} \langle \mu_{x,TDM} \rangle &= -e \langle m | \frac{1}{2} (\exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi)) | m' \rangle \\ &= -\frac{e}{2} \left(\int_0^{2\pi} \exp(im\varphi) \exp(i\varphi) \exp(-im'\varphi) d\varphi + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^{2\pi} \exp(im\varphi) \exp(-i\varphi) \exp(-im'\varphi) d\varphi \right) \\ &= -\frac{e}{2} \left(\int_0^{2\pi} \frac{1}{2} \exp(i[m - m' + 1]\varphi) d\varphi + \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} \exp(i[m - m' - 1]\varphi) d\varphi \right) \end{aligned}$$

$\langle \mu_{x,TDM} \rangle$ ist nur dann ungleich null, wenn einer der Terme in eckigen Klammern null ist. Das bei $m' = m+1$ und $m' = m-1$ der Fall. Die Auswahlregel ist also $\Delta m = \pm 1$.

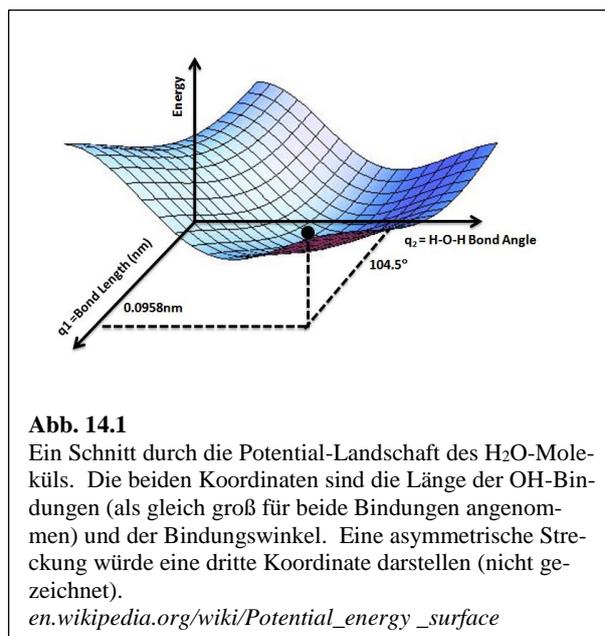
Achtung: m übernimmt hier die Rolle, die J beim 3D-Rotator hat. m ist die Rotationsquantenzahl des 2D-Rotators. Übertragen auf 3D lautet die Regel $\Delta J = \pm 1$. (Es gibt in 3D auch Auswahlregeln für m bzw. J_z . Über diese gehen wir hinweg. Die Herleitung von $\Delta J = \pm 1$ ist nicht strikt dieselbe wie die von $\Delta m = \pm 1$ oben.)

14 Harmonischer und anharmonischer Oszillator

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

14.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

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



Der Born-Oppenheimer Approximation folgend, hält man für die Berechnung der elektronischen Wellenfunktionen die Kernpositionen bei bestimmten Werten fest. Man bestimmt für diesen Kernpositionen die Orbitale und die Energie-Erwartungswerte. Diese Rechnung wiederholt man für viele verschiedene Kernpositionen und erhält so eine „Potential-Landschaft“. Man spricht auch von einem *potential energy surface* (PES). Ein Beispiel für eine Potential-Landschaft ist in Abb. 14.1 gezeigt. Auch das Morse-Potential (Abb. 14.2) ist eine Potential-Landschaft. Potential-Landschaften werden oft als Funktion von nur einer Kernkoordinate dargestellt. Für größere Moleküle sind sie Schnitte durch höherdimensionale Räume, aufgespannt durch die verschiedenen Kern-Koordinaten.

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

Bisweilen rechnet man auf der Ebene der Kernbewegung aber auch klassisch weiter. Man leitet aus den Potentialen die zugeordneten Kräfte ab ($F = -dV/dr$) 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. Zum Beispiel ist das Morse-Potential (Abb. 14.2) für solche Rechnungen nicht gut genug.

Merke

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

14.2 Zwei-atomige Moleküle

Für zwei-atomige Moleküle ist die Potential-Landschaft ein-dimensional. 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. 14.2 skizziert ein typisches Potential, das sogenannte Morse-Potential. Dieses Potential wendet man auch auf einzelne Bindungen im größeren Molekülen an. Das Morse-Potential ist gegeben als

Glg. 14.1

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

D_e ist die Tiefe des Potentialtopfes (in Einheiten von Wellenzahlen, deshalb der Vorfaktor hc), r_e ist Minimums-Abstand und a^{-1} ist eine Maß für die Breite des Minimums. Das Morse-Potential

ist vor allem von didaktischem Wert. Es ist die einfachste Formel, die die Gestalt der Potential-Landschaften in etwa beschreibt. So *ungefähr* sehen die realistischen Potentiale aus, aber die Unterschiede zwischen den realistischen Potentiale und dem Morse-Potential sind durchaus praktisch relevant.

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

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

Die grüne Parabel in Abb. 14.2 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. 14.2

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

k ist die Federkonstante (auch „Kraftkonstante“). (Es gilt $k = 2hcD_e a^2$.) Das Termschema besteht aus einer Leiter von äquidistanten Niveaus. Die Energie-Eigenwerte sind

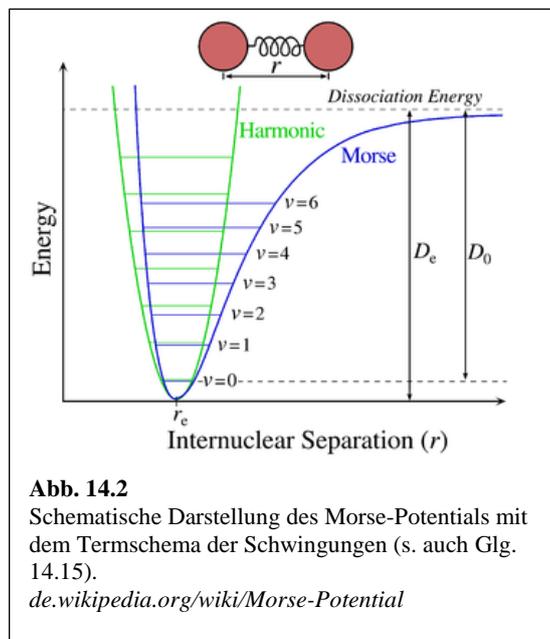


Abb. 14.2
Schematische Darstellung des Morse-Potentials mit dem Termschema der Schwingungen (s. auch Glg. 14.15).
de.wikipedia.org/wiki/Morse-Potential

Glg. 14.3

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

v ist die Schwingungsquantenzahl.¹³⁵ ω_0 ist dieselbe Resonanzfrequenz, welche sich auch aus der klassischen Behandlung ergibt.¹³⁶ Es gilt:

Glg. 14.4

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

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) und findet, dass die Funktion $x_0 \cos(\omega_0 t)$ mit ω_0 aus Glg. 14.4 diese Differentialgleichung löst.

Die Eigenfunktionen sind

Glg. 14.5

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

H_n sind hierbei die Hermite'schen Polynome. Die erste drei Hermite'schen Polynome sind $H_0 = 1$, $H_1 = x$ und $H_2 = 4x^2 - 2$. Weitere Einzelheiten sind in Wikipedia angegeben. Die Herleitung findet sich in Wedler. Wegen $H_0 = 1$ ist der Grundzustand eine Gauß-Funktion mit der Breite $\sigma = (\hbar/(m\omega))^{1/2}$.

Übungsaufgabe: Prüfen Sie für diese Funktion die Unschärfe-Relation nach. Benutzen Sie dafür die Relationen $\Delta x = \sigma/2$, $\Delta p = (\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2)^{1/2}$, $\langle p^2 \rangle = 2mE$, $E = 1/2 \hbar\omega$ und $\langle p \rangle = 0$. Die Relation $\Delta x = \sigma/2$ (statt $\Delta x = \sigma$) resultiert daher, dass man Δx aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeit berechnet, nicht aus der Wellenfunktion selbst (aus $|\psi|^2$, nicht aus ψ).

Die Auswahlregel für die Dipol-Übergänge lautet

Glg. 14.6

$$\Delta v = \pm 1$$

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

Merke

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

¹³⁵ Verwechseln sie nicht v (vau) mit dem griechischen ν (nu). Wenn man das ν kursiv schreibt, ist es kaum noch vom griechischen ν zu unterscheiden.

¹³⁶ Eine Randbemerkung zur Akustik: In der Akustik führt das Kastenpotential (die eingespannte Saite) zu äquidistanten Termen, nicht das Parabelpotential. Das liegt an der dort geltenden Dispersionsrelation ($\omega = ck$ statt $\omega = \hbar k^2/(2m)$).

14.3 Der Gleichverteilungssatz für den harmonischen Oszillator

Der anharmonische Oszillator ist didaktisch ein dankbares Beispiel im Zusammenhang mit dem *Gleichverteilungssatz*. Der letztere entstammt der klassischen Mechanik. Ein „Freiheitsgrad“ ist im Kontext der Gleichverteilungssatzes ein „quadratischer Beitrag zur Energie-Funktion“. Wenn die Energie-Funktion nur solche quadratischen Beiträge hat (das ist der Fall, wenn die harmonische Schwingung, die Translation, und die Rotation beitragen), kann man die Beiträge abzählen und diese Zahl f nennen. Es gilt dann für die mittlere thermische Energie

Glg. 14.7

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

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

Glg. 14.8

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

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

Achtung: Konkret liegen die Schwingungsniveaus für kleine Moleküle eben *nicht* dicht in dem Sinne, dass man von der Summe zum Integral übergehen dürfte. Für den Schwingungsanteil von kleinen Molekülen gilt deshalb auch der Gleichverteilungssatz *nicht*. Das tut der mathematischen Behandlung oben keinen Abbruch. (Für I_2 ist die Wellenzahl der Schwingung $\tilde{\nu} = 255 \text{ cm}^{-1}$, zu vergleichen mit $k_B T / (hc) 207 \text{ cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur.)

14.4 Zur Nullpunkts-Energie

Für viele praktische Zwecke könnte man den Term $(v + 1/2)$ in Glg. 14.3 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 (Abschnitt 14.7). Eine logische andere Wahl des Nullpunkts der Energie wäre die Energie bei Abstand ∞ , will sagen, im dissoziierten Zustand. Beachten Sie: Aufgrund der Nullpunkts-Energie ist die Dissoziations-Energie verschieden von der Tiefe des Potential-Minimums. Vergleichen Sie dazu die Größen D_0 und D_e in Abb. 14.2.
- Die Nullpunkts-Energie ist verknüpft mit der „Nullpunkts-Bewegung“. „Nullpunkts-Bewegung“ ist hier in Anführungszeichen gesetzt, weil der Erwartungswert von r zeitlich konstant ist. Mit „Nullpunkts-Bewegung“ ist die Unschärfe-Relation gemeint. Auch die Unschärfe-Relation ist experimentell nachprüfbar. Man kann z.B. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome mit Streuexperimenten vermessen. Eine besonders 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. Insbesondere müsste man die Suprafluidität in die Betrachtung mit einbeziehen.

Merke

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

14.5 *Drei- und mehr-atomige Moleküle*

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

$$V = \sum_{i,j} V_{ij} x_i x_j \tag{Glg. 14.9}$$

Beachten Sie: Es treten Mischterme auf. Man schreibt Glg. 14.9 auch gerne in Matrix-Form

$$V = \begin{bmatrix} x_1 & \dots & x_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{11} & \dots & V_{1N} \\ \dots & \dots & \dots \\ V_{N1} & \dots & V_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ \dots \\ x_N \end{bmatrix} \tag{Glg. 14.10}$$

Die Matrix ist die Hess-Matrix. Wegen $x_1 x_2 = x_2 x_1$ müssen die Nebendiagonal-Elemente der Hess-Matrix symmetrisch sein ($V_{12} = V_{21}$). Die Hess-Matrix ist symmetrisch – und damit diagonalisierbar. Wir können aus den Koordinaten $\{x_1, \dots, x_N\}$ durch Linearkombinationen neue Koordinaten $\{\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_N\}$ bilden, für die gilt

$$V = \sum_i \tilde{V}_{ii} \tilde{x}_i^2 = \sum_i \frac{1}{2} \tilde{\kappa}_{ii} \tilde{x}_i^2 \tag{Glg. 14.11}$$

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

$$\tilde{F}_i = - \frac{\partial V}{d\tilde{x}_i} = -\tilde{\kappa}_{ii} \tilde{x}_i \tag{Glg. 14.12}$$

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

Glg. 14.13

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

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

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

Glg. 14.14

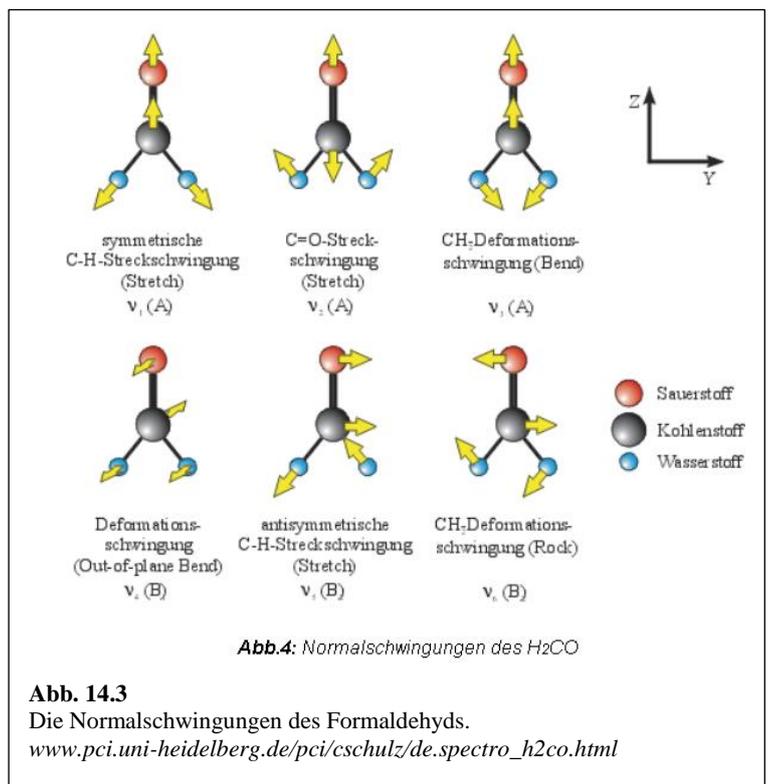
$$\tilde{x}_i(t) = \tilde{x}_{i,0} \exp(-i\omega_i t), \quad \omega_i = \sqrt{\frac{\kappa_{ii}}{m_i}}$$

Durch Transformation auf Normalkoordinaten erhalten wir die „Normalschwingungen“. Abb. 14.3 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.

Bei der Bestimmung der Normalkoordinaten werden bisweilen Symmetrie-Argumente genutzt, die über den Rahmen dieses Skripts hinausgehen. Es kommt die sogenannte „Darstellungstheorie“ der Symmetriegruppen zum Einsatz. Aus diesem Formalismus leiten sich Bezeichnungen für bestimmte Moden ab. Die einfacheren Moden (Streck-Schwingungen, Biege-Schwingungen, scissor mode, wagging mode, rocking mode...) benennt man so, dass man mit etwas Übung aus dem Namen die Art der Bewegung ableiten kann. Bei komplizierteren Bewegungen stehen solche Begriffe nicht mehr zu Verfügung und man greift auf die Darstellungstheorie zurück. Beispiele für solche Bezeichnungen (die hier nicht erklärt werden können) sind „A_{1g}“, „B₂“ oder „E_g“. Auch bei komplizierten Molekülorbitalen wird dieser Symmetrie-basierte Formalismus bisweilen angewandt. Die Orbitale werden dann entsprechend benannt.

Merke

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



14.6 Konsequenzen der Nichtlinearität

In Abschnitt 14.2 haben wir im Detail den idealen (harmonischen) Oszillator behandelt. Für diesen ist die Rückstellkraft proportional zur Auslenkung; das Potential ist eine Parabel. Reale Oszillatoren (auch klassische Oszillatoren) sind nie ideal. Auch für die Pendel-Uhr ist die Rückstellkraft nicht strikt proportional zum Auslenkungswinkel. Sie ist proportional zum Sinus dieses Winkels. Gute Pendeluhren haben deshalb lange Pendel und arbeiten bei kleiner Auslenkung. Dort gilt $\sin\theta \approx \theta$ und man kann das Pendel als harmonisch approximieren.

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

- 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.¹³⁷ Dieser Effekt wird gerne durch den „Anharmonizitäts-Parameter“ x_e quantifiziert. Man schreibt für die Energie-Niveaus

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 = \hbar\omega \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

Glg. 14.15

Der Anharmonizitäts-Parameter ist spektroskopisch bestimmbar und bietet damit einen experimentellen Zugang zur Form der Potentialkurve. Für das Morse-Potential gilt die Relation $x_e = \tilde{\nu}_0 / (4D_e)$. $\tilde{\nu}_0$ ist die Wellenzahl zu der Schwingung im Morse-Potential. Es gilt $\tilde{\nu}_0 = 1 / (2\pi c) (k/\mu)^{1/2}$ mit $k = 2hcD_e a^2$.

- Für den anharmonischen Oszillator steigt der Erwartungswert des Atomabstands mit steigender Vibrations-Quantenzahl. Die hoch-angeregten Moleküle halten sich relativ lange in dem außenliegenden, flach ansteigenden Bereich des Potentials kurz vor der Dissoziation auf. Dieser Effekt führt zur *Wärme-Ausdehnung*.
- Die Anharmonizität weicht die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ leicht auf. Übergänge zu $|\Delta v| = 2$ und größer sind „schwach erlaubt“. Diese Übergänge heißen *Obertöne*. Zusätzlich zu den Obertönen gibt es in Molekülen mit mehr als einer Schwingungsmode die *Kombinationstöne*. Deren Frequenzen sind die Summen oder Differenzen von Vielfachen der zugehörigen Grundtöne (z.B. $\omega_{2A-3B} = 2\omega_A - 3\omega_B$). Es gibt viel mehr Kombinationstöne als Obertöne, weil es viele Möglichkeiten gibt, verschiedene Frequenzen zu kombinieren. Dieser letzte Sachverhalt führt auch den Namen „kombinatorische Explosion“.¹³⁸

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

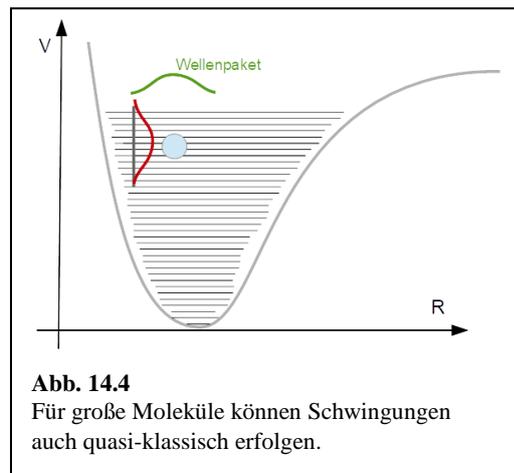


Abb. 14.4
Für große Moleküle können Schwingungen auch quasi-klassisch erfolgen.

¹³⁷ Man beachte die Schreibweise für Übergänge. Die Quantenzahl des höheren Niveaus wird zuerst notiert. Der Pfeil bezeichnet die Richtung des Übergangs.

¹³⁸ Obertöne und Kombinationstöne gibt es auch in der Akustik. Dort gibt es aber keine Auswahlregeln im engeren Sinne. Die Obertöne und Kombinationstöne eines Resonators werden stets mit angeregt und bilden die „Klangfarbe“.

Vorteile werden damit bezahlt, dass die Interpretation oft auf empirischer Basis erfolgen muss. Die Verhältnisse sind unübersichtlich.

- Wenn die Frequenzen von Obertönen oder Kombinationstönen nahe bei der Frequenzen von anderen Moden liegen, kommt es zu einer Kopplung, welche diese anderen Resonanz-Frequenzen verschiebt. Es kann auch zu einer Aufspaltung kommen. Das Phänomen führt den Namen Fermi-Resonanz und ist ganz außerordentlich kompliziert.
- Das Potential in der Umgebung eines Minimums der Potential-Landschaft ist nur noch näherungsweise ein Paraboloid. Die Hess-Matrix (Glg. 14.10) ist nicht strikt korrekt; die Bewegung erfolgt nicht mehr ausschließlich entlang der Normalkoordinaten. Insbesondere koppeln verschiedene Moden aneinander.
- Die Kopplung zwischen verschiedenen Moden führt zusammen mit den Nichtlinearitäten zu *chaotischem Verhalten*. Ein solches chaotisches Verhalten kann man auch klassisch verstehen. Chaos hat in der QM nicht strikt die gleiche Bedeutung wie in der klassischen Mechanik. Die Bewegungsgleichung des klassischen Pendels ist nichtlinear, weil der Sinus des Winkels θ nur in etwa gleich dem Winkel selber ist ($\sin\theta \approx \theta$). Die Schrödinger-Gleichung ist aber strikt linear. Man muss einen Umweg gehen, um die Rolle der Nichtlinearitäten auf der Ebene der QM zu beschreiben. Wir deuten an, wo die Beschreibung des „Quantenchaos“ ansetzt. Gleichförmig bewegte Partikel bestehen in der QM aus einer Superposition von vielen Energie-Eigenzuständen. Wie – im Einzelnen – sich die Wellenpakete entwickeln, hängt von den Werten der Frequenzen der betreffenden Eigenzustände ab. Das Spektrum der Energie-Eigenwerte kann so sein, dass sich aus der Überlagerung der Energie-Eigenzustände chaotisches Verhalten ergibt. Das ist dann der Fall, wenn das Potential geeignete Nichtlinearitäten enthält (z.B. nicht parabolisch ist). Achtung: Für große Moleküle mag die Schwingung quasi-klassisch erfolgen (Abb. 14.4).

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.¹³⁹

Es sei kurz an eine Komplikation im Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus erinnert, die mit der Zeitskala für diese Thermalisierung zusammenhängt.¹⁴⁰

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. 13.3. Diese haben ihre Ursache in der Anharmonizität, der Zentrifugal-Dehnung und in der Kopplung zwischen Rotation und Schwingung. Man entwickelt die betreffenden Effekte alle bis zur zweiten Ordnung in den Rotations- und Schwingungs-Energien. Die entsprechend erweiterte Formel zur Berechnung des Termschemas enthält Beiträge, welche proportional zu $(v+1/2)^2$, zu $(J(J+1))^2$ und zu $(v+1/2)J(J+1)$ sind. Man schreibt für die Wellenzahlen der Terme

¹³⁹ Ein weiteres Problem ist, das leistungsstarke abstimmbare Infrarot-Laser nicht in dem wünschenswerten Umfang zur Verfügung stehen.

¹⁴⁰ http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC5/Kap_V/Lindemann-Hinshelwood-Mech.htm

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

x_e ist der *Anharmonizitäts-Parameter*. Der Parameter D_{ZD} quantifiziert die Zentrifugal-Dehnung. Bei hohen Drehgeschwindigkeiten rücken die Atome nach außen. Dann steigt das Trägheitsmoment („Pirouetten-Effekt“). Nachdem das Trägheitsmoment in Glg. 13.2 im Nenner steht, sinkt die Rotations-Energie. Der Parameter α_e quantifiziert die Kopplung zwischen Rotation und Schwingung. Diese Kopplung tritt in zwei verschiedenen Formen auf. Zum einen verändert die Zentrifugal-Dehnung die Potentialkurve. Zum anderen steigt der Zeit-gemittelte interatomare Abstand bei hohen Schwingungs-Amplituden (Stichwort: thermische Ausdehnung), was zu einem Anstieg des Trägheitsmoments und zu einem leichten Absinken der Rotations-Energien führt. Experimentelle Werte für die Parameter $\tilde{\nu}_0$, B , x_e , α_e und D_{ZD} (dort „ D_e “) sind in Abb. 14.5 angegeben.

Merke

- Die Anharmonizität lässt die höheren Niveaus zusammenrücken. Sie ist auf diesem Wege spektroskopisch quantifizierbar.
- Die Anharmonizität führt zur *Wärmeausdehnung*.
- Die Anharmonizität führt zu *Obertönen* und *Kombinationstönen*. Im nahen Infraroten beobachtet man

State	T_e	w_e	$w_e x_e$	B_e	α_e	D_e (10^{-4} cm^{-1})	r_e (\AA)
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ (continued)							
x $1\Sigma^+$	0	2990.946 ₃ ^x	52.8186 ₇ ^y	10.59341 ₆ ^{xx}	0.30718 ₁ ^{xx'}	5.3194 _{2b} ^z	1.27455 ₂ ^c

Abb. 14.5
Kopie des Eintrags zu $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ aus dem Kompendium von Huber und Herzberg
Alle Angaben außer dem interatomaren Abstand haben die Einheiten von Wellenzahlen. Alle angegebenen Parameter beziehen sich auf den elektronischen Grundzustand, $1\Sigma^+$.
archive.org/details/MolecularSpectraAndMolecularStructureIV.ConstantsOfDiatomicMolecules/K.P.Huber/G.Herzberg/S.286.

vor allem Obertöne und Kombinationstöne.

- Die Anharmonizität koppelt verschiedene Moden aneinander und führt zu chaotischem Verhalten. Schwingungsenergie wird auf diesem Weg *thermalisiert*.
- Die Anharmonizität verändert das Rotations-Schwingungs-Spektrum.

14.7 Isotopen-Effekte

Der Einfluss der Kernmasse (welche für die verschiedenen Isotope verschiedene Werte hat) ist in der Chemie eher gering. Für die Chemie ist die bei weitem wichtigste Kerneigenschaft die elektrische Ladung (nicht das Gewicht). Weil chemische und physikalisch-chemische Prozesse schwach vom Gewicht des Kerns abhängen, können die Isotopen-Fingerabdrücke Zeitkapseln sein. Es gibt sehr wohl Unterschiede in der Isotopen-Zusammensetzung. Wie sie zustande kommen, wird unten besprochen. Weil die Effekte

schwach sind, ist die Isotopen-Zusammensetzung gut konserviert. Einem Kondensator aus Tantaloxid¹⁴¹ kann man anhand der Isotopen-Zusammensetzung ansehen, ob das Erz aus dem Kongo stammt.

Kasten 14.1: Isotopenanalyse und Isotopenfraktionierung am Beispiel von $\delta^{18}\text{O}$

Wenn zwei Phasen im stofflichen Gleichgewicht miteinander stehen, ist die Konzentration des schweren Isotops oft in einer der beiden Phase (meist der dichteren Phase) erhöht. Dies ist ein physikalischer Effekt. Er hat nicht mit den Reaktivitäten zu tun. Wir wählen als Beispiel $\delta^{18}\text{O}$ (Delta-18-O).

Es folgt ein Text aus Wikipedia.

$\delta^{18}\text{O}$ bzw. Delta-O-18 ist ein Maß für das Verhältnis der stabilen Sauerstoff-Isotope ^{18}O und ^{16}O . Die Bestimmung des Verhältnisses ist eine Unterdisziplin der Isotopengeochemie und erfolgt unter anderem im Rahmen petrologischer, stratigraphischer oder paläoklimatologischer Untersuchungen. $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in bestimmten Mineralen magmatischer Gesteine geben die Temperatur des Magmas wieder, aus dem die Minerale kristallisiert sind, oder sie geben Hinweise auf Isotopenfraktionierung infolge von Reaktionen eines auskristallisierten Gesteins mit wässrigen Lösungen. $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in den Karbonatmineralen oder dem Opal verschiedenster Makro- und Mikrofossilien, beispielsweise Diatomeen in Süßwasserseesedimenten, werden als Temperaturproxy verwendet.

Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert ist definiert als:

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{Probe}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ ‰}$$

Die Einheit ist Promille (‰, Teile pro Tausend). Der Standard hat eine bekannte Isotopenzusammensetzung wie z. B. der Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW).

$\delta^{18}\text{O}$ spiegelt auch die lokale Verdunstungsrate und den Frischwasserzustrom wider. Da aus Meerwasser bevorzugt ^{16}O verdunstet, ist Regenwasser reich an ^{16}O . Folglich enthält das Oberflächenwasser der Ozeane in den Subtropen größere Mengen an ^{18}O , denn dort ist die Verdunstungsrate erhöht. Geringere Mengen an ^{18}O gibt es im Ozeanwasser mittlerer Breitengrade, wo es mehr regnet.

Ende des Textes aus Wikipedia.

Zur Begründung der Anreicherung von H_2^{18}O in der kondensierten Phase erinnern wir zunächst an das Nernst'sche Verteilungsgesetz. Wenn ein Stoff in zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln gelöst ist, wenn stoffliches Gleichgewicht herrscht, und wenn die Verdünnung hoch ist, gilt

$$\frac{c_\alpha}{c_\beta} = \exp\left(\frac{\mu_\alpha^\dagger - \mu_\beta^\dagger}{RT}\right) = \text{const}$$

c_α/c_β ist der Verteilungskoeffizient (englisch: partition coefficient). $\mu = dG/dn$ ist das chemische Potential. $G = A + pV$ ist die Freie Enthalpie. A ist die Freie-Energie und in diese geht das Termschema ein (Glg. 12.4 und Glg. 12.5).

Wir fassen die Erläuterungen aus Abschnitt 12 nochmals in Prosa. Wenn ein bestimmtes Isotop durch ein schwereres Isotop ersetzt wird, steigt die reduzierte Masse und alle Vibrations-Energien sinken, weil $\hbar\omega$ sinkt. Dann sind bei gegebener Temperatur mehr Zustände thermisch zugänglich (Stichwort: Boltzmann Verteilung). Die Anzahl der Mikrozustände steigt und damit steigt auch die Wahrscheinlichkeit des zugeordneten Makrozustands. Die „Vibration“ ist hier die Schwingung von H_2^{18}O in seiner Umgebung aus Nachbarmolekülen. Es ist eine Schwingung in einem *intermolekularen* Potential (statt einem *intramolekularen* Potential), aber das ändert nichts an dem Argument. Nochmals das Argument als Sequenz von Pfeilen: $\mu \uparrow \Rightarrow \hbar\omega \downarrow \Rightarrow Q \uparrow \Rightarrow A \downarrow \Rightarrow c \uparrow$

Eine Schlussbemerkung: Hier wurde mit Phasengleichgewichten argumentiert. Das Argument kann man auf chemische Gleichgewichte ausdehnen, insofern, als auch diese vom chemischen Potential bestimmt werden.

¹⁴¹ Hochwertige Kondensatoren bestehen aus Tantal, weil die Deckschicht aus Tantaloxid (das Dielektrikum) eine hohe elektrische Durchschlagsfestigkeit hat. Dann kann das Dielektrikum sehr dünn sein. Die Kapazität steigt entsprechend wegen $C = \epsilon\epsilon_0 A/d$.

Viele Isotopen-Effekte gehen auf das Vibrations-Termschema zurück. Dort sinken die Energien wegen $\omega = (\kappa/\mu)^{1/2}$. Die Isotopen-Effekte sind besonders groß, wenn man in einem Molekül eine CH-Bindung durch eine CD-Bindung ersetzt (wann man deuteriert, analog für OH oder NH). In diesem Fall verdoppelt sich die reduzierte Masse nahezu. Das wird augenfällig daran, dass schweres Wasser (D₂O) moderat giftig ist.¹⁴² In den anderen Fällen (¹²C/¹³C/¹⁴C, ¹⁶O/¹⁸O, viele weitere) sind die Effekte vor allem für die Analytik interessant. Man kann Mars-Meteoriten anhand der Isotopen-Verhältnisse identifizieren. Es sagt das ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnis an einer bestimmten Tiefe eines Bohrkerns aus Antarktis-Eis etwas über das Klima zum Zeitpunkt der Entstehung aus. Man kann Naturprodukte von synthetischen Produkten unterscheiden. Man kann die Herkunft von Erzen (aus dem Kongo? solche Erze sind mit einem Embargo belegt) anhand des Isotopen-Stempel ermitteln. Solche Isotopen-Stempel sind kann man mit Massenspektroskopie auch an sehr kleinen Proben erhalten. In manchen Fällen gibt es für einen Isotopen-Stempel eine einzelne und schlüssige Interpretation. Oft muss auch auf Empirie zurückgegriffen werden. Es zeigt sich z.B., dass die Häufigkeit von ¹⁵N (relativ zu ¹⁴N) entlang der Nahrungskette zunimmt. Pflanzen enthalten weniger ¹⁵N als Tiere. Diesen Befund kann aber nicht ab initio modellieren.

Die Isotopeneffekte lassen sich grob entlang der folgenden Liste klassifizieren:

- Weil die Nullpunkts-Energie im Termschema der Vibration sinkt, steigen die Aktivierungsenergien für viele Reaktionen. In Abb. 14.2 ist gezeigt, dass die Dissoziations-Energie von der Nullpunkts-Energie abhängt. Man spricht vom „kinetischen Isotopeneffekt“. 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 H₂). Dabei sind natürlich beide Energien relativ zum dissoziierten Zustand (bei $r = \infty$) angegeben, nicht relativ zum Minimum der Potentialkurve. Das Minimum der Potentialkurve (errechnet unter Ausnutzung der Born-Oppenheimer Approximation) hat für H₂ und D₂ denselben Wert (relativ zu $r = \infty$). In der Konsequenz liegt der neutrale pH-Wert von D₂O bei 7.44. Für reines Wasser bei 25°C liegt der neutrale pH ziemlich genau bei 7.0. (Er ist substantiell temperaturabhängig.)
- Die veränderte Masse verändert dynamische Eigenschaften wie die Viskosität und die Diffusivität. Die Viskosität von D₂O ist um 23% größer als die Viskosität von H₂O. Man spricht von einem „dynamischen Isotopen-Effekt“.
- Ein Ansteigen der Masse lässt den Abstand der Terme im Vibrations-Termschema (und auch im Rotations-Termschema) sinken und in der Folge die betreffenden Zustandssummen (Abschnitt 12) steigen. Wegen $A = k_B T \ln Q$ (mit A der freien Energie und Q der Zustandssumme) sinkt dann die freie Energie. Weil auch die intermolekularen Wechselwirkungen einen Einfluss auf die Zustandssumme nehmen, ergibt sich ein Synergismus. Bei Phasenkoexistenz ergeben sich für die verschiedenen Isotope unterschiedliche Differenzen der Freien Energie zwischen den beiden Phasen. Die Verteilungskoeffizienten sind deshalb für die verschiedene Isotope verschieden. Der Effekt ist klein, aber weitverbreitet und führt zu dem „Isotopen-Stempel“.¹⁴³ Selbst dann, wenn man die Einzelheiten nicht versteht, kann man auf empirischer Basis Erze aus verschiedenen Quellen anhand der Isotopen-Zusammensetzung unterscheiden. Ähnliches ist bei der Kondensation zu beobachten: Wassermoleküle,

¹⁴² Weiterhin ist die Isotopen-Trennung für Wasserstoff und Deuterium viel einfacher als z.B. für die verschiedenen Uran-Isotope. Schweres Wasser ist weniger teuer, als man meinen könnte.

¹⁴³ Für die relativen Häufigkeiten des „Blei-Thorium-Uran Systems“ spielen radioaktive Zerfälle eine Rolle. Für manche instabilen aber langlebigen Isotope (¹³C, ⁴⁰K), spielt das Alter der Probe eine Rolle (will sagen: die Zeit, seitdem die Probe zum letzten Mal der Höhenstrahlung ausgesetzt war, welche diese Isotope erzeugt hat).

die die schwereren ^{18}O -Atome enthalten, neigen dazu, als erste zu kondensieren und auszuregnen. Schnee, der in Kanada fällt, enthält mehr H_2^{18}O als Regen, der in Florida niedergeht.

- Für Protonium und Deuterium ergeben sich kleine Effekte aus der leicht veränderten Bindungslänge. Es liegt der Grundzustand der CH-Bindung etwas höher als der Grundzustand der CD-Bindung. Nachdem die Potentialkurve 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 [144]. 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 18.1). Deshalb hat deuteriertes Polystyrol eine etwas geringere Polarisierbarkeit als protoniertes Polystyrol. Dies führt zu zwei leicht verschiedenen Hildebrand-Parametern¹⁴⁵ und – bei genügend hohen Molekulargewichten – zur Entmischung von protoniertem und deuteriertem Polystyrol. Schweres Wasser hat aufgrund der leicht verringerten O-D Bindungslänge eine etwas geringere Tendenz zur Ausbildung eines H-Brücken Netzwerks. Dies schwächt die hydrophobe Wechselwirkung. Übergänge, die von der hydrophoben Wechselwirkung getrieben werden (z.B. das Ausfallen von bestimmten Polymeren) treten in schwerem Wasser bei einer leicht veränderten (oft einer leicht erhöhten Temperatur) auf.

Achtung: Diese Liste ist nicht vollständig und die verschiedenen Effekte sind nicht immer voneinander zu trennen.

¹⁴⁴ 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

¹⁴⁵ Etwas verkürzt: Zwei Stoffe sind gut miteinander mischbar, wenn ihre Hildebrand-Parameter ähnlich sind. „(Gleiches löst Gleiches“.) Der Hildebrand-Parameter quantifiziert die innere Kohäsion. Er ist über die Verampfungsenthalpie definiert. Steigende Polarisierbarkeit lässt die London'sche Dispersionswechselwirkung (Teil der van-der-Waals-Wechselwirkung) stärker werden und steigert so die innere Kohäsion.

15 Mehr-Elektronen-Systeme

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.“¹⁴⁶ Das würde man aus heutiger Sicht etwas optimistischer ausdrücken. Die exakte Anwendung diese Gesetze ist nicht möglich, aber es gibt ein eindrucksvolles Arsenal von Approximationen und Verfahren, welche konkrete Aussagen über Moleküle und Reaktionen zwischen Molekülen machen.

Die Computer-Chemie (auch „Quantenchemie“ oder „theoretische Chemie“) hat in den letzten Jahrzehnten Fortschritte gemacht, die das Bild der Chemie verändert haben. Viele der Anwender sind Organiker. Man sollte aber – bei aller Begeisterung – die Grenzen der Quantenchemie im Blick behalten. Das betrifft zum einen die Systemgröße. Für genaue Rechnungen sind die „coupled-cluster Verfahren“ populär. Zu einem Gold-Standard ist das „CCSD(T)“ Verfahren geworden. Hier skaliert die Rechendauer mit der 7. Potenz der Anzahl der Atome. Wer eine erfolgreiche Rechnung auf eine Molekül doppelter Größe übertragen will, muss entweder 128 Mal solange rechnen wie vormals oder 7 Jahre warten (wenn man davon ausgeht, dass die verfügbare Rechner-Kapazität sich jedes Jahr verdoppelt). Größere System sind mit der sogenannten Dichte-Funktional-Theorie (DFT, Abschnitt 15.5) zugänglich, aber diese macht vereinfachende Annahmen, deren Gültigkeit stets in Frage steht. Nicht zuletzt Lösungsmittel-Effekte sind nur schwer auf dem Computer nachzubilden.

Neben der Systemgröße gibt es Grenzen in der Genauigkeit. In der Spektroskopie des H-Atoms wird eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bis auf 10 Nachkomma-Stellen erreicht. Davon ist man bei größeren Molekülen weit entfernt. Relative Fehler von 10% und mehr muss man oft hinnehmen. Diese Probleme werden besonders bei der Suche nach neuen Pharma-Wirkstoffen evident. Hier wird zwar – seit vielen Jahren – die Computer-Chemie unterstützend eingesetzt, aber seit genauso langer Zeit kann sie das Experiment (das sogenannte „screening“) nicht ersetzen.

Der einfachste Weg heraus aus dem hochdimensionalen Raum sind die mean-field Theorien (auch: self-consistent field Theorien). Diese vernachlässigen in der einfachsten Version exchange und correlation. Da muss man nachbessern. Wir besprechen am Schluss kurz die Dichtefunktionaltheorie und die Molekulardynamik.

15.1 Allgemeines zu Rechnungen mit selbst-konsistenten Feldern

Für Mehr-Elektronen-Systeme ist die Schrödinger-Gleichung immer noch eine partielle Differentialgleichung. Betrachte als Beispiel das Helium-Atom. Die Schrödinger-Gleichung für dieses Problem (ohne Spin) ist

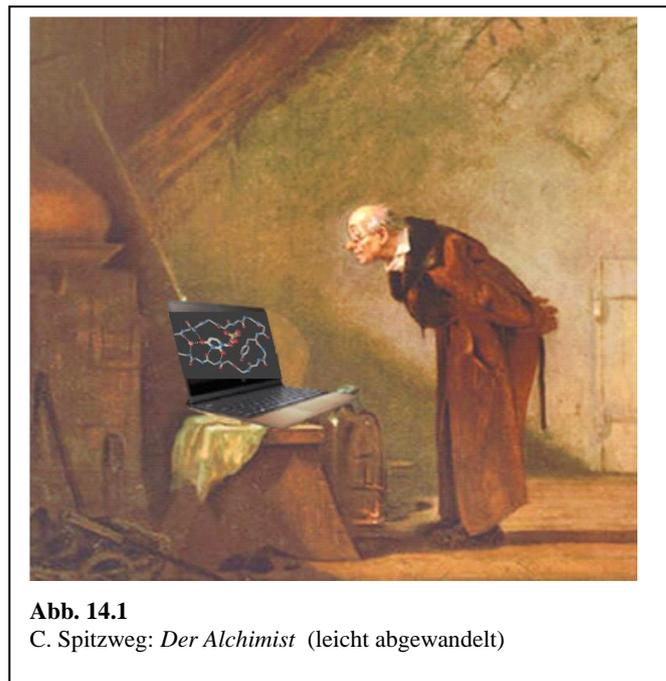


Abb. 14.1
C. Spitzweg: *Der Alchimist* (leicht abgewandelt)

¹⁴⁶ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. Ser. A 123, 714-733 (1929).

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 + \nabla_2^2 \psi(r_1, r_2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right) \psi(r_1, r_2) = E \psi(r_1, r_2)$$

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. Es könnte auch eine bestimmte Anzahl von Fourier-Komponenten oder eine bestimmte Anzahl von Entwicklungskoeffizienten nach bestimmten Basisfunktionen sein. Wie auch immer: Man braucht eine bestimmte Anzahl von Punkten *pro Dimension* und die Gesamtanzahl dieser Parameter skaliert *exponentiell* mit der Anzahl der Dimensionen. Wenn man in einer Dimension 10 Stützstellen verwendet, sind es in drei Dimensionen 1000 Stützstellen und in 6 Dimensionen 10^6 Stützstellen. Für 10 Elektronen sind es 10^{30} Stützstellen und mit so vielen Parametern kann niemand umgehen. Es muss ein Weg gefunden werden, um aus den 10^N Parametern $10 \cdot N$ Parameter zu machen. Dasselbe Problem gibt es (in etwas abgemilderter Form) auch in der klassischen Mechanik. Die Dynamik eines Systems von N gekoppelten Teilchen wird durch N gekoppelte Differential-Gleichungen beschrieben. Je größer N , desto schwieriger die Behandlung dieser Gleichungs-Systeme.

Man hilft sich, indem man nacheinander alle Teilchen einzeln betrachtet und den Einfluss aller anderen Teilchen über ein irgendwie geartetes „Feld“ berücksichtigt, welches auf dieses Teilchen wirkt. Man spricht von einer „mean-field-Theorie“. In der QM ist das Feld meist das Potential, welches sich aus der Wechselwirkung mit den anderen Teilchen ergibt. In die Berechnung dieses Potentials muss in irgendeine Weise eine Mittelung über die Positionen der anderen Teilchen eingehen.

Abb. 15.3 skizziert ein Beispiel aus der Himmelsmechanik. Kugelsternhaufen enthalten viele Millionen Sterne, welche alle gravitativ miteinander wechselwirken. Da eine Million gekoppelte Differentialgleichungen nicht handhabbar sind, berechnet man für jeden einzelnen Stern aus allen anderen Sternen ein gemittelt Potential. Jedoch: Der betrachte Stern selbst wird auf seine Nachbarsterne instantane Kräfte ausüben, die eine lokal korrelierte Bewegung nach sich ziehen und die das Potential für den betreffenden Moment verändern. Diese lokalen Korrelationen muss man in einem zweiten Schritt (der über den mean-field-Ansatz hinausgeht) berücksichtigen. Allgemeiner: Das Problem bei den mean-field Theorien sind die instantanen Fluktuationen und die von ihnen erzeugten Korrelationen. Diese werden nicht erfasst.

Konkret zum Vorgehen in der QM. Man wählt ein Elektron im Potential des Kerns. Am Anfang kennt man die Orbitale der anderen Elektronen nicht, kann sie also auch bei der Berechnung des gemittelten Potentials nicht berücksichtigen. Man führt sukzessiv eine erste Berechnung aller Orbitale durch, in der man alle Wechselwirkungen in Gänze vernachlässigt, und erhält so eine „nullte“ Approximation. Dann errechnet man aus diesen Orbitalen nullter Ordnung ein Potential erster Ordnung und rechnet mit diesem Potential die Orbitale neu aus. Das Verfahren wiederholt man so lange, bis der jeweils nachfolgende Durchlauf keine Veränderung mehr erzeugt (bis das Ergebnis „konvergiert“ ist). Dann ist Selbst-Konsistenz erreicht. So geht man an vielen Stellen vor, nicht nur in der QM.



Abb. 15.2

Der Sternhaufen 47 Tucanae beherbergt mehrere Millionen Sterne. Um die Bahnbewegung eines Einzelsterns im Rahmen einer mean-field-Theorie zu berechnen würde man aus den Zeit-gemittelten Positionen aller anderen Sterne ein Potential errechnen.

en.wikipedia.org/wiki/47_Tucanae

Diese Vorgehensweise ist in zweierlei Hinsicht unvollkommen. Sie berücksichtigt zunächst nicht die Antisymmetrisierung. Das zweite Problem sind die instantanen Korrelationen zwischen verschiedenen Teilchen. Es fehlen „exchange and correlation“. Diese beiden Probleme besprechen wir (kurz) in den Abschnitten 15.2 bis 15.4.

15.2 Antisymmetrisierung

Für ununterscheidbare Teilchen mit halbzahligem Spin (für sogenannte „Fermionen“) ist die Wellenfunktion antisymmetrisch unter Vertauschung.¹⁴⁷ Dies ist der Inhalt des Spin-Statistik-Theorems. Für Elektronen kann man (wenn man die Korrelationen vernachlässigt) aus einem direkten Produkt zweier Orbitale eine antisymmetrische Funktion (antisymmetrisch *unter Teilchenpermutation*) machen, indem man schreibt

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1)$$

Glg. 15.2

„1“ und „2“ stehen hier für den Raum- und den Spin-Anteil von Partikel 1 und 2 *gemeinsam*. Der Spin spielt eine etwas spezielle Rolle. Bei schwacher Spin-Bahn-Kopplung ist die Gesamtwellenfunktion ein Produkt aus Raum-Anteil und Spin-Anteil gemäß

$$|\psi\rangle = |\phi_{\text{Raum}}\rangle |\sigma\rangle$$

Glg. 15.3

Der Spin-Anteil $|\sigma\rangle$ kann die beiden Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ einnehmen. (Superpositionen lassen wir außen vor.) Nachdem die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch ist, muss entweder der Raum-Anteil symmetrisch und der Spin-Anteil antisymmetrisch sein oder umgekehrt. Betrachte ein System mit zwei Elektronen. Der Zustand $|\uparrow\downarrow\rangle$ ist weder symmetrisch noch antisymmetrisch. Er ist „unsymmetrisch“ und damit nicht erlaubt. Man kann aber einen antisymmetrischen Spin-Zustand erzeugen (genannt „Singulett-Zustand“, S) indem man schreibt

$$S = |\phi_{\text{Raum}}\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Glg. 15.4

Der Spin-Anteil ist hier antisymmetrisch. Deshalb ist der Raum-Anteil 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. Dann sind die beiden Elektronen im selben Raum-Orbital. So ist es im Helium-Grundzustand.

Der Spin-Anteil kann auch symmetrisch sein. Dafür gibt es drei Möglichkeiten. Deshalb spricht man vom Triplett-Zustand, T.

¹⁴⁷ Wenn der Spin ganzzahlig ist („Bosonen“) ist die Gesamtwellenfunktion *symmetrisch* unter Vertauschung. Das ist z.B. der Fall bei Licht, aber auch bei ⁴He-Atomen.

$$T = |\phi_{Raum}\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Hier ist der Raum-Anteil antisymmetrisch ($\phi_A(r_1)\cdot\phi_B(r_2) - \phi_B(r_1)\cdot\phi_A(r_2)$). Hier können die Raumeinteile *nicht* gleich sein.

Die Spin-Multiplizität (1 für den Singulett-Zustand, 3 für den Triplett-Zustand) kann man auch aus dem Entartungsgrad der Drehimpuls-Zustände erschließen (Abschnitt 8.6). Dazu muss man wissen, dass der Gesamt-Drehimpuls für den Singulett-Zustand 0 ist, für den Triplett-Zustand 1. Die Formel $(2S + 1)$ führt zu den Werten 1 und 3.

Wegen der Symmetrie bzw. der Antisymmetrie im *Raum*-Anteil nimmt der Spin einen starken Einfluss auf die Energie. Die mit der Antisymmetrisierung verbundene Energie heißt auch „Austausch-Wechselwirkung“ (englisch: „exchange interaction“). Die Austausch-Wechselwirkung ist keine eigentliche Wechselwirkung wie der Elektromagnetismus oder die Gravitation. Von den vielen Konsequenzen der Austausch-Wechselwirkung sind die folgenden besonders wichtig:

- Wenn die Spins parallel sind, müssen die Raumanteile verschieden sein. Dies ist im Kern das *Pauli-Prinzip*. („Zwei Elektronen dürfen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen.“)
- Wenn die Orbitale benachbarter Atome überlappen, kommt es zu einer kurzreichweitigen Abstoßung. Etwas lax wird dies manchmal mit dem Pauli-Prinzip begründet. Wenn nicht mehr als zwei Elektronen in einem Orbital sein können, ist es plausibel, dass verschiedene Orbitale nur sehr begrenzt miteinander überlappen dürfen. Das Pauli-Prinzip folgt – so wie die Austausch-Wechselwirkung – aus der Antisymmetrie unter Vertauschung. Die Austausch-Wechselwirkung und das Pauli-Prinzip sind aber nicht strikt dasselbe.
- In Molekülen haben Triplett-Zustände eine andere Energie als die korrespondierenden Singulett-Zustände. Die Triplett-Zustände haben eine *geringere* Energie. Das letztere kann man nicht verstehen, ohne die Rechnung im Einzelnen nachzuvollziehen. Als Plausibilitäts-Argument wird oft angeführt, dass im Triplett-Zustand die beiden Elektronen verschiedene Orts-Orbitale besetzen und dass dieser Umstand die elektrostatische Abstoßung senkt.
- Beim Aufbau-Prinzip werden zunächst die p-Orbitale einfach besetzt. Die Spins der betreffenden Elektronen sind dann parallel. Dies ist der Inhalt der Hund'schen Regel. Die Hund'sche Regel ist das atomphysikalische Analogon zur Singulett-Triplett Aufspaltung.
- Man spricht von der Hund'schen *Regel* (statt dem Hund'schen Gesetz), weil man für die maximale Spin-Multiplizität keinen Beweis formulieren kann. Es gibt sogar ein Gegenbeispiel: 5-Dehydro-m-Xylylen enthält drei Elektronen auf separaten Orbitalen. Die Spins stehen im Grundzustand *nicht* alle parallel. Zwei dieser Spins paaren sich und es verbleibt ein Dublett (statt eines Quadrupletts).
- Die Hund'sche Regel bewirkt, dass O_2 im Grundzustand ein Di-Radikal ist.
- Die Austausch-Wechselwirkung trägt dazu bei, dass Moleküle mit ungepaarten Spins (Radikale) chemisch besonders reaktiv sind.

- Die Austausch-Wechselwirkung kann dazu führen, dass benachbarte Spins sich bevorzugt parallel anordnen. Sie ist damit die Ursache für den Ferromagnetismus. (Die Austausch-Wechselwirkung kann auch *antiferromagnetische* Ordnung herbeiführen.)
- Die Austausch-Wechselwirkung führt in der NMR zu einer Kopplung zwischen benachbarten Kernspins. Diese Kopplung kann auch magnetisch erfolgen. Im ersteren Fall spricht man von einer Kopplung „through-bond“, im zweiten Fall von „through-space“.

15.3 Slater-Determinante, Hartree-Fock-Verfahren

Für Mehr-Elektronen-Systeme könnte man grundsätzlich hoffen, die Gesamt-Wellenfunktion zweier Teilchen als ein Produkt schreiben zu können gemäß

Glg. 15.6

$$\psi(1,2) = \psi_A(1)\psi_B(2)$$

Dieses Produkt ist das „Hartree-Produkt“. Das Hartree Produkt führt zum Erfolg wenn

- die beiden Partikel nicht miteinander wechselwirken und 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. Der Beweis sei eine Übungsaufgabe.

Nun muss aber die Gesamtwellenfunktionen für ununterscheidbare Elektronen antisymmetrisch sein. Aus einem direkten Produkt zweier Orbitale kann man eine antisymmetrische Funktion konstruieren, indem man schreibt

Glg. 15.7

$$\psi((r_1, \sigma_1), (r_2, \sigma_2)) = \psi(1,2) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_B(1)\psi_A(2))$$

In zweiten Schritt wurde „(1)“ geschrieben statt (r_1, σ_1) . Verallgemeinert auf N Teilchen lautet diese Vorschrift

Glg. 15.8

$$\Psi_{tot} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} = |\psi_1\psi_2 \dots \psi_N|$$

Die rechte Seite in Gleichung Glg. 15.8 heißt Slater-Determinante. (Die Slater-Determinante ist ein verschränkter Zustand im Sinne von Abschnitt 17.5.)

Das *Hartree-Fock-Verfahren* baut auf einem „selbstkonsistenten Feld“ im Sinne von Abschnitt 15.1 auf. Man macht aber stets aus den Orbitalen der einzelnen Elektronen eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion, indem man die Slater-Determinante bildet. Erst danach rechnet man das Potential aus. Achtung: Dieses Verfahren berücksichtigt die Korrelationen immer noch *nicht*. Aber auch die Antisymmetrie für sich allein hat interessante Konsequenzen. Sie führt zur *Austausch-Wechselwirkung* (Abschnitt 15.2).

Theorien, die auf einem selbstkonsistenten Feld aufbauen, können die korrelierten Fluktuationen (Abschnitt 15.4) nicht erfassen. Weil das Hartree-Fock-Verfahren die Korrelationen vernachlässigt, sind die errechneten Energien in der Regel zu hoch. Korrelationen zu erfassen ist grundsätzlich mit einem hohen Rechenaufwand verbunden. Stichworte sind das „Möller-Plesset-Verfahren“ und die „coupled-cluster-Methoden“.

15.4 Korrelationen

Die Faktorisierung (mit oder ohne Antisymmetrisierung, Glg. 15.6 oder Glg. 15.2) setzt Wechselwirkungsfreiheit voraus. Wenn Wechselwirkungen vorliegen, kommt es zu Korrelationen. Mit einer Korrelation ist gemeint, dass eine bedingte Wahrscheinlichkeit verschieden ist von der Wahrscheinlichkeit ohne diese betreffende Bedingung. Einer Korrelation *kann* eine Kausal-Beziehung zugrunde liegen („post hoc, ergo propter hoc“). Allgemeiner spricht man von Wechselwirkungen. Zunächst ein Beispiel aus dem Alltag: In einer Klassenarbeit erhalten

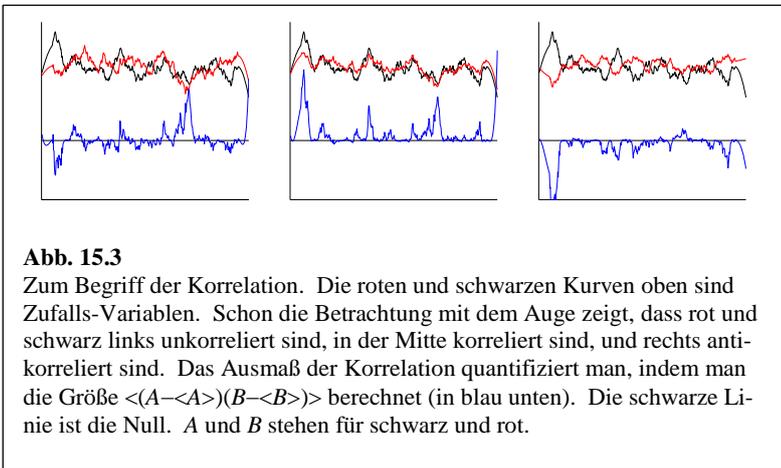


Abb. 15.3
 Zum Begriff der Korrelation. Die roten und schwarzen Kurven oben sind Zufalls-Variablen. Schon die Betrachtung mit dem Auge zeigt, dass rot und schwarz links unkorreliert sind, in der Mitte korreliert sind, und rechts anti-korreliert sind. Das Ausmaß der Korrelation quantifiziert man, indem 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.

20% der Schüler die Note „sehr gut“. Wir fragen uns, was die Wahrscheinlichkeit sei, dass Schüler A und Schüler B beide die Note „sehr gut“ haben. Diese Wahrscheinlichkeit könnte den Wert 0.2^2 haben. Das ist dann der Fall, wenn die Schüler A und B zufällig aus dem Ensemble ausgewählt wurden und wenn es weiterhin während der Klassenarbeit zu keinerlei Interaktionen zwischen A und B gekommen ist. Falls aber die Schüler A und B nebeneinander saßen und falls es während der Arbeit zu einer Kommunikation zwischen beiden Schülern gekommen ist, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass beide Schüler eine gute Note haben, leicht erhöht.¹⁴⁸ 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.

Mathematisch erfasst man Korrelationen durch die Bedingung

Glg. 15.9

$$\langle (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) \rangle \neq 0$$

A und *B* sind hier zwei Variablen, die einer Verteilung unterliegen. *A* und *B* waren im Beispiel oben zwei Wahrscheinlichkeiten. Ausmultiplizieren von Glg. 15.9 ergibt

Glg. 15.10

$$\langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \neq 0$$

Die Größen *A* und *B* sind also unkorreliert, wenn der Erwartungswert von *AB* das Produkt der Erwartungswerte von *A* und von *B* ist.

¹⁴⁸ Die beiden Personen könnten auch befreundet sein und beide gemeinsam gut für die Klausur gelernt haben.

Wir vertiefen das Konzept von Korrelationen und ihren Konsequenzen für Zeit-gemittelte Wechselwirkungen anhand zweier Beispiele. Das erste Beispiel entstammt der Himmelsmechanik. Zu dem Gravitationspotential, in dem die Erde sich bewegt, trägt auch die Venus bei (Abb. 15.4). Die Venus bewegt sich aber ihrerseits, was die Rechnung verkompliziert. Man könnte in Gedanken die Masse der Venus gleichmäßig über ihre Bahn verteilen und so ein gemittelt, zeitlich konstantes Potential errechnen. Dies würde dem Hartree-Fock-Verfahren entsprechen (Abschnitt 15.3). Dies Vorgehen greift aber insofern zu kurz, als dabei der Übertrag von Drehimpuls von der Venus auf die Erde nicht berücksichtigt wird. Wenn die Venus von innen an der Erde vorbeizieht, verlangsamt sie die Bewegung der Erde, solange sie hinter der Erde steht. Später, wenn sie vorbeigezogen ist, beschleunigt die Venus die Erde. Diese beiden Effekte heben sich nicht auf, weil der Dauer der Beschleunigung etwas länger ist, als die Dauer der Verlangsamung. Nach dem Ereignis hat die Venus Drehimpuls auf die Erde übertragen. Dies ist ein klassischer „Korrelations-Effekt“, den man nur erfassen kann, wenn man die *instantanen* (statt der zeitgemittelten) Positionen der Objekte betrachtet.¹⁴⁹

Das zweite Beispiel stammt aus der Molekülphysik. Betrachte zwei frei drehbare Dipole in einem gewissen Abstand voneinander, die so häufig stoßen, dass in Bezug auf die Orientierung ein thermisches Gleichgewicht erreicht wird. Im Gleichgewicht gilt für die Wahrscheinlichkeit $p(\varepsilon)$, dass ein Molekül einen Zustand mit einer Energie ε einnimmt, die Formel

$$p(\varepsilon) = p_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Für einen elektrischen Dipol μ in einem elektrischen Feld E ist die Energie gegeben als:

$$\varepsilon = -\mu E$$

(Übungsaufgabe: Leiten Sie Glg. 15.12 aus den Energien der beiden Ladungen des Dipols im elektrischen Feld her.)

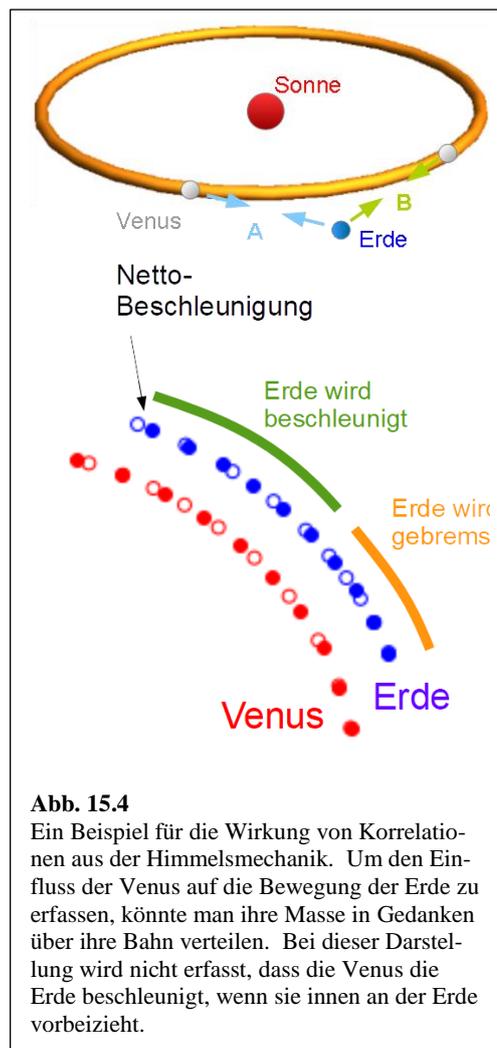


Abb. 15.4
Ein Beispiel für die Wirkung von Korrelationen aus der Himmelsmechanik. Um den Einfluss der Venus auf die Bewegung der Erde zu erfassen, könnte man ihre Masse in Gedanken über ihre Bahn verteilen. Bei dieser Darstellung wird nicht erfasst, dass die Venus die Erde beschleunigt, wenn sie innen an der Erde vorbeizieht.

Glg. 15.11

Glg. 15.12

¹⁴⁹ Die Konsequenzen der korrelierten Bewegung sind auch für Kugelsternhaufen eindrucklich. (Das Beispiel oben bezog sich auf ein Planetensystem.) In den Kugelsternhaufen kommen sich von Zeit zu Zeit Sterne nah. (Wirklich kollidieren tun sie fast nie.) Das kann man als einen Streuprozess auffassen. Dabei überträgt der schnellere Stern häufig kinetische Energie auf den langsameren Stern. Nach vielen Millionen Jahren stellt sich dann eine Maxwell-Verteilung der Geschwindigkeiten ein (so wie bei Gasen im thermodynamischen Gleichgewicht). Dieser Equilibrations-Prozess ist mit der mean-field-Theorie nicht zu verstehen.

Für ein isoliertes Molekül ist der umgebende Raum Feld-frei und es sind alle Orientierungen gleich wahrscheinlich. Wenn sich jedoch zwei dieser Moleküle begegnen, sieht das eine Molekül das *instantane* Dipolfeld des anderen Moleküls. Die Boltzmann-Verteilung bewirkt dann, dass die günstige Orientierung etwas häufiger auftritt als die ungünstige. Diese günstige Orientierung stabilisiert wiederum jene Orientierung des zweiten Moleküls, die diese günstige Orientierung bedingt hat. Diese Orientierungen sind transient, aber sie führen im zeitlichen Mittel zu einer Senkung der Energie beider Moleküle und damit zu einer Anziehung. Das zeitliche Mittel der Polarisierung ist für jedes Molekül einzeln gleich null ($\langle P_i \rangle = 0$). Das Produkt der Polarisierung zweier Moleküle in einem nicht zu großen Abstand ist kleiner als null ($\langle P_i P_j \rangle < 0$ für $i \neq j$). Die *korrelierten* Orientierungen rufen eine Anziehung hervor. Diese Anziehung führt den Namen Keesom-Wechselwirkung.

Ein ähnliches Argument wird bisweilen vorgebracht, um die *London'sche Dispersionswechselwirkung* zu begründen. Diese wirkt zwischen neutralen Atomen oder Molekülen. Diese Wechselwirkungspartner senken ihre Energie, indem sie korrelierte Dipolmomente ausbilden ($\langle P_i P_j \rangle < 0$ für $i \neq j$). Es besteht eine Analogie zu den zuvor betrachteten rotierenden Dipolen (besser: „taumelnden Dipolen“, denn die Dipole, welche der Keesom-Wechselwirkung zugrunde liegen, reorientieren sich erratisch). Bei diesen „korrelierten Fluktuationen des Dipolmoments“ der neutralen Atome handelt es sich allerdings um Quantenfluktuationen. Diesen Fluktuationen liegt keine zeitliche Variabilität der Elektronendichte-Verteilung zugrunde, genauso wie einer Unschärfe 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 London'schen Dispersionswechselwirkung keine echte Bewegung von Elektronen zugrundeliegt, darf man sich die Dipole nicht als klassische Dipole vorstellen. Zu jedem Zeitpunkt ist zwar der Erwartungswert des Produktes $\langle P_i P_j \rangle$ kleiner null. Die einzelnen Erwartungswerte $\langle P_i \rangle$ und $\langle P_j \rangle$ sind aber null.

Abschließend stellen wir diese Argumente in den Kontext des Unterschieds zwischen Mikrozuständen einerseits (hier: Orte und Impulse aller Sterne) und Makrozuständen andererseits (hier: das zeitlich gemittelte, über alle anderen Sterne summierte Potential). In der Thermodynamik gelten die Mikrozustände nur insofern als relevant, als ihre Anzahl die Entropie bestimmt. Sei der Gasdruck das Beispiel. Man darf den Gasdruck über eine Zeit- und Flächen-gemittelte Kraft auf die Wand zu errechnen. Der feine Unterschied ist hier, dass die Wand selbst makroskopisch ist und selbst nicht merklich auf den Aufprall eines Partikels reagiert. Sie spürt nur die Summe aller Kräfte.

Für Erde und Venus liegen die Dinge anders. Hier ist die makroskopische Größe der Drehimpuls der Erde. Dieser Drehimpuls bliebe unverändert, wenn die Erde viel schwerer wäre als die Venus (so wie die obige Wand viel schwerer ist als die Gasmoleküle). Dann wäre die Bahn der Erde nicht wesentlich gestört. Die sehr schwache Verlangsamung und die sehr schwache Beschleunigung würden sich zu Null addieren. Das tun sie nicht, weil – erstens – auch die Bahn der Erde substantiell gestört wird und weil – zweitens – diese Störung *korreliert* mit der Trajektorie der Venus erfolgt. Wegen dieser Korrelation hat die Netto-Beschleunigung immer das gleich Vorzeichen und die Erde wird bei jedem Vorbeizug der Venus ein wenig schneller. Korrelierten Fluktuationen beeinflussen die makroskopischen Eigenschaften des Systems, sofern diese in irgendeiner Weile vom Produkt der Fluktuationen abhängen. Ein solches Produkt ist $\langle P_i P_j \rangle$ im Beispiel der London'schen Dispersionswechselwirkung.

15.5 Dichtefunktional-Theorie

Es gibt neben dem „Möller-Plesset-Verfahren“ und den „coupled-cluster-Methoden“ einen dritten Weg, um mit exchange and correlation umzugehen. Dieser geht mit wesentlich weniger Rechenaufwand. Die

„Dichtefunktional-Theorie“ (DFT) ist von der Vorgehensweise her dem Hartree-Fock Verfahren ähnlich, kommt aber dem Experiment erheblich näher. 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. 15.13

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) - \epsilon_j \right) \varphi_j(r) = 0$$

Die komplexen Funktionen $\varphi_j(r)$ heißen in diesem Zusammenhang „Kohn-Sham-Funktionen“ (statt: Orbitale, wie in der Schrödinger-Gleichung). Die Berechnung von v_{eff} baut auf der Elektronendichte $n(r)$ auf. Die Gesamt-Elektronendichte erhält man aus der Summe der Elektronendichten der Kohn-Sham-Funktionen:

Glg. 15.14

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r)|^2$$

Für v_{eff} schreibt man:

Glg. 15.15

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}(r)$$

Der erste Term $v(r)$ ist das externe Potential, das im Wesentlichen die Anziehung der Elektronen durch die Atomkerne beschreibt. Der zweite Term beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander (Hartree-Term). Der dritte Term v_{xc} , das sogenannte Austausch-Korrelations-Potential („x“ für Englisch „exchange“, „c“ für „correlation“), soll für die korrekte Behandlung des Viel-Elektronen-Systems sorgen.¹⁵⁰ Es gibt viele verschiedene Vorschläge dafür, wie $v_{xc}(r)$ zu errechnen sei. Neben der lokalen Elektronendichte kann z.B. auch der Gradient der Elektronendichte eingehen.

Der Dichtefunktional-Theorie liegt ein Theorem von Hohenberg und Kohn zugrunde, demgemäß die Dichtefunktional-Theorie – wenn man das korrekte Funktional wählt – zu denselben Orbitalen führt wie die Schrödinger-Gleichung. Leider ist dieses "korrekte Funktional" nicht bekannt. Solange man dieses korrekte Funktional nicht kennt, wählt man approximative Funktionale und bewertet deren Qualität danach, wie nahe die Ergebnisse für bestimmte, gut bekannte Modellsysteme der Wahrheit kommen. Die „Wahrheit“ sind hier entweder experimentelle Daten oder die Ergebnisse aus aufwändigeren Rechnungen (z.B. erhalten mit der coupled-cluster Methode). Nachdem man sein Funktional „gegen diese Modellsysteme geeicht“ hat, wendet man die DFT mit diesem Funktional auf größere Moleküle (allgemeiner: größere Systeme) an, welche den genaueren Rechnungen nicht zugänglich sind. Es muss betont werden, dass hier eine gewisse Empirie ins Spiel kommt. Die Funktionale sind nicht anhand mathematischer Schlussweise ab initio hergeleitet. Sie sind postuliert und werden durch den Erfolg an den Modellsystemen gerechtfertigt. Es gibt eine große Vielzahl von Funktionalen, die an verschiedene Problemklassen angepasst sind. Bei der Frage, welches Funktional für ein gegebenes Problem das Beste sei, gibt es immer Raum für Meinungen.

¹⁵⁰ Die drei letzten Gleichungen und der umgebende Text sind entlehnt aus [de.wikipedia.org/wiki/Dichtefunktionaltheorie_\(Quantenphysik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Dichtefunktionaltheorie_(Quantenphysik))

15.6 Molekulardynamische Rechnungen

Mit Computer-Chemie ist meistens – aber nicht immer – Quantenchemie gemeint. Für Rechnungen, die viele Moleküle betreffen, werden bisweilen zunächst mit quantenchemischen Methoden bestimmte Wechselwirkungspotentiale berechnet und dann anschließend die Bewegung der Moleküle in diesen Potentialen *klassisch* vorhergesagt. Man löst die Gleichung „ $F = ma$ “, so wie man das für die Planetenbewegung auch tun würde. Meist führt man dann noch Zufallskräfte ein. Dieses Gebiet führt den Namen Molekulardynamik. Die Molekulardynamik spielt in der computational materials science eine große Rolle.

15.7 Exkurs: Das Ritz'sche Variationsverfahren

In der Computer-Chemie werden die Wellenfunktion nach Basis-Funktionen entwickelt. Ein Orbital ist dann durch die Entwicklungskoeffizienten beschrieben. Dieses Funktionensystem ist dabei weder vollständig, noch sind die Funktionen zueinander orthogonal.¹⁵¹ Mit diesen Problemen geht das Ritz'sche Variationsverfahren um. Man schreibt

Glg. 15.16

$$\psi = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i$$

Die φ_i sind die Basis-Funktionen, c_i sind die Entwicklungskoeffizienten. Die letzteren muss man finden. Ausgangspunkt der Überlegungen ist, dass die errechnete Funktion nicht Eigenfunktion zum Hamilton-Operator sein kann, weil es nur endlich viele Basis-Funktionen gibt. Man kann dann daher nur einen Energie-Erwartungswert berechnen, nicht einen Energie-Eigenwert. Der Erwartungswert ist

Glg. 15.17

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Es zeigt sich, dass die so errechneten Energie-Erwartungswerte immer *höher* sind als die zugehörigen Energie-Eigenwerte. Insbesondere gilt für den Grundzustand mit der Energie E_0 :

Glg. 15.18

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Die rechte Seite ist der *Ritz-Quotient*. 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.

Um Glg. 15.18 zu beweisen, wählt man als eine zweite Basis des Hilbert-Raums die Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator $\{\phi_n\}$. Man fügt im Zähler zwischen H und $|\psi\rangle$ einen Einheits-Operator ein. Der Einheitsoperator ist gegeben als $I = \sum |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$ mit ϕ_n den Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator. Man erhält

¹⁵¹ Weil die Basisfunktionen nicht orthogonal sind, ist die Größe S in Gleichung Glg. 15.22 ungleich Null. In gewöhnlichen Vektor-Räumen stehen die Basis-Vektoren meist senkrecht aufeinander. Siehe dazu auch Glg. 18.31 und den Text in deren Umfeld.

Glg. 15.19

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \sum_{n=1}^{\infty} \langle \psi | \hat{H} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \langle \psi | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle \\ &\geq E_0 \sum_{n=1}^{\infty} \langle \psi | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle = E_0 \langle \psi | \psi \rangle \end{aligned}$$

Man vermutet nun, dass diejenigen Entwicklungskoeffizienten der Realität am nächsten kommen, die zu dem kleinsten Erwartungswert führen. Man setzt also die Ableitung von $\langle E \rangle$ nach den c_i für alle c_i zu null:

Glg. 15.20

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_i} = 0 \quad \text{für } i = 1, \dots, N$$

Wir schreiben Ritz-Quotienten aus gemäß

Glg. 15.21

$$\langle E \rangle = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i \left| \hat{H} \right| \sum_{j=1}^N c_j \varphi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i \left| \sum_{j=1}^N c_j \varphi_j \right\rangle \right\rangle} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j S_{ij}} \equiv \frac{A}{B}$$

Es wurden die folgenden Variablen eingeführt:

Glg. 15.22

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle \\ S_{ij} &= \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \end{aligned}$$

Eine etwas längere Rechnung (entlang der bekannten Regeln für die Differentiation) führt zu der Relation

Glg. 15.23

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_i^*} = \frac{\sum_{j=1}^N c_j (H_{ij} - \langle E \rangle S_{ij})}{B} = 0 \quad \text{für } i = 1, \dots, N$$

Nachdem der Nenner stets ungleich null ist, erhalten wir N Gleichungen, gegeben als

Glg. 15.24

$$\sum_{j=1}^N c_j (H_{ij} - \langle E \rangle S_{ij}) = 0 \quad \text{für } i = 1, \dots, N$$

Dieses homogene Gleichungs-System hat nur dann eine nicht-triviale Lösung, wenn seine Determinante verschwindet:

Glg. 15.25

$$\det(H - \langle E \rangle S) = 0$$

Diese Determinante heißt auch „Säkular determinante“. Man sucht die Werte von $\langle E \rangle$, für welche die Säkular determinante zu null wird. Der tiefste dieser Werte liegt etwas über der Energie der Grundzustands. Einsetzen der Werte für $\langle E \rangle$ in Glg. 15.24 führt zu den Entwicklungskoeffizienten und damit zu den Orbitalen.

Falls die gewählte Basis des Hilbert-Raums eine Orthonormal-Basis ist (dies ist normalerweise nicht der Fall), ist S die Einheits-Matrix. Dann führt Glg. 15.25 für den Fall des Doppelmulden-Potentials zu Glg. 18.45. In Abschnitt 18.3.4 werden der Einfachheit halber die Überlapp-Integrale zwischen Basis-Funktionen (S_{ij} in Glg. 15.22) vernachlässigt.

16 Fluoreszenz und Phosphoreszenz

16.1 Singulett- und Triplett-Zustand

Die verschiedenen Vorgänge im Umfeld von Fluoreszenz und Phosphoreszenz werden gerne im *Jablonski-Diagramm* (Abb. 16.3) benannt und zusammengefasst. Wir starten die Diskussion anhand eines leicht verschiedenen Diagramms, welches nicht alle Prozesse berücksichtigt, dafür aber die Kern-Koordinaten und die Potential-Hyperflächen in die Darstellung integriert. Die x-Achse ist eine „Kern-Koordinate“, wobei oft nicht im Einzelnen 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. 16.1 Landschaften in mehrdimensionalen Räumen. In Abb. 16.1 ist die Koordinate „Kernabstand“ genannt. Die Kernkoordinate ist immer dann ein Kernabstand, wenn es sich um ein zwei-atomiges Molekül handelt.

Die Potentiale (potential energy surfaces, PES) in Abb. 16.1 berechnet man für feste Kern-Positionen unter Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung. Es sind Potentiale zu insgesamt drei elektronischen Zuständen eingezeichnet, benannt als S_0 , S_1 und T_1 . S_1 und T_1 sind angeregte Zustände.¹⁵² „S“ und „T“ stehen für „Singulett“ und „Triplett“. Singulett und Triplett-Zustände sind in Abschnitt 15.2 erklärt. Der Singulett- und der Triplett-Zustand sind einfach bzw. dreifach Spin-entartet. Es ergeben sich verschiedene Potentialkurven, weil der Orts-Anteil der Wellenfunktion symmetrisch (S) bzw. antisymmetrisch (T) unter Vertauschung zweier Elektronen ist. Der Triplett-Zustand liegt stets tiefer als der korrespondierende Singulett-Zustand. (T_1 liegt tiefer als S_1 .) Dieser letztere Umstand heißt im Kontext der Atomphysik (Stichwort: Aufbau-Prinzip) „Hund“-sche Regel“.

In diese drei elektronischen Potentiale werden Schwingungs-Termschemata eingezeichnet. Die überlagerten Rotations-Termschemata (die es natürlich ebenfalls gibt) zeichnet man in der Regel nicht ein. Die elektronische und vibratorische Energie 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 Grundzustand).

Die Absorption eines Photons wird als ein vertikaler, nach oben gerichteter Pfeil eingezeichnet. Die vertikalen Pfeile geben dem *Franck-Condon-Prinzip* Ausdruck. Das Franck-Condon-Prinzip ist eng verwandt mit der Born-Oppenheimer-Näherung. Weil die Kerne viel schwerer sind als die Elektronen, bewegen sie sich um ein Vielfaches langsamer. Elektronische Prozesse finden auf der Femtosekunden Skala statt, Kernbewegungen finden auf der Pikosekunden-Zeitskala statt. Da die Kernposition über den Verlauf einer Femtosekunde unverändert bleibt, sind die Pfeile vertikal gemalt. Aus demselben Grund kann der Übergang nicht von dem unteren Schwingungs-Grundzustand in den oberen Schwingungs-Grundzustand (den Schwingungs-Grundzustand des elektronisch angeregten Zustands) erfolgen. Wir erinnern an die Definition des Übergangs-Dipolmoments,

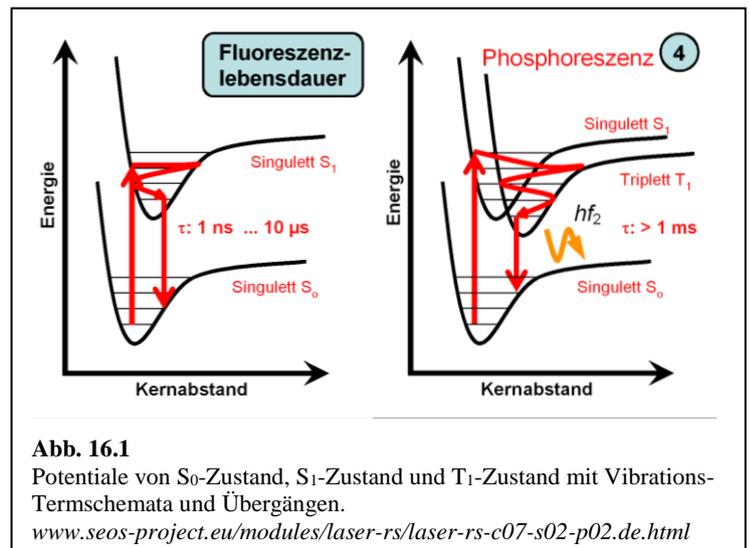


Abb. 16.1
Potentiale von S_0 -Zustand, S_1 -Zustand und T_1 -Zustand mit Vibrations-Termschemata und Übergängen.
www.seos-project.eu/modules/laser-rs/laser-rs-c07-s02-p02.de.html

¹⁵² Einige Atome und Moleküle haben einen Triplett-Grundzustand. Das bekannteste Beispiel ist der molekulare Sauerstoff.

welches ungleich null sein muss, damit ein Übergang erlaubt ist. Wir schreiben die Gesamt-Wellenfunktion als ein Produkt aus einem Schwingungs-Anteil 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

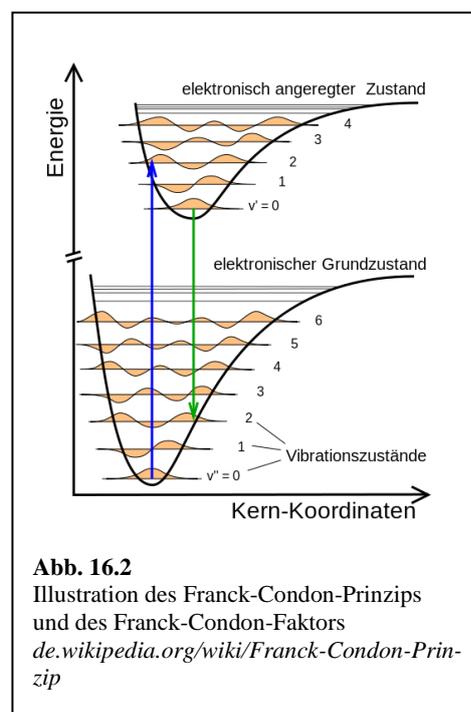
Glg. 16.1

$$\begin{aligned} \mu_{TDM} &= \langle \psi_{e'} \psi_{v'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_e \psi_v \rangle = \langle \psi_{e'} \psi_{v'} | \boldsymbol{\mu}_e + \boldsymbol{\mu}_K | \psi_e \psi_v \rangle \\ &= \langle \psi_{e'} \psi_{v'} | \boldsymbol{\mu}_e | \psi_e \psi_v \rangle + \langle \psi_{e'} \psi_{v'} | \boldsymbol{\mu}_K | \psi_e \psi_v \rangle \\ &= \underbrace{\langle \psi_{v'} | \psi_v \rangle}_{\text{Überlappungsintegral}} \cdot \underbrace{\langle \psi_{e'} | \boldsymbol{\mu}_e | \psi_e \rangle}_{\text{Orbitalauswahlregel}} + \underbrace{\langle \psi_{e'} | \psi_e \rangle}_{=0} \langle \psi_{v'} | \boldsymbol{\mu}_K | \psi_v \rangle \end{aligned}$$

In der dritten Zeile wurde benutzt, dass die elektronischen Energie-Eigenfunktionen ein Orthonormal-System bilden (deshalb $\langle \psi_{e'} | \psi_e \rangle = 0$). Der Kern-Dipol-Operator bleibt deshalb für elektronische Übergänge ohne Bedeutung. Der verbliebene Teil zerfällt ein Produkt aus dem bekannten elektronischen Übergangs-Dipolmoment ($\langle \psi_{e'} | \boldsymbol{\mu}_e | \psi_e \rangle$) und einem Vorfaktor, nämlich dem Skalar-Produkt der beiden Kern-Wellenfunktionen $\psi_{v'}$ und ψ_v . Dieses Produkt ist der *Franck-Condon-Faktor*. Der Franck-Condon-Faktor ist das Überlappungsintegral zwischen den beiden Kern-Wellenfunktionen. Dieser Überlapp ist für die beiden Schwingungs-Grundzustände klein, weil die Wellenfunktionen auf der x-Achse gegeneinander verschoben sind. Der Franck-Condon-Faktor bewirkt, dass die Absorption in vibratorisch angeregte Zustände hinein erfolgt. Auch die Fluoreszenz erfolgt in einen Schwingungs-angeregten Sub-Zustand des elektronischen Grundzustands (blauer und grüner Pfeil in Abb. 16.2).

Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips erfordert die optische Anregung oft Photonen-Energien, die größer sind als die (elektronische) Energie-Differenz zwischen den beiden Schwingungs-Grundzuständen. Man kann diese Beschränkung umgehen, indem man dem System einen *Sensibilisator* zugibt. Dies ist ein Farbstoff, welcher bei einer Energie eine wenig höher als der elektronischen Energie des S_1 -Zustands absorbiert, und der seine Energie anschließend auf das eigentlich interessierende Molekül überträgt. Solche Sensibilisatoren (englisch „sensitizers“) sind für die Praxis der Photochemie wichtig.

Zurück zur Fluoreszenz: Nachdem der optische Absorptionsprozess abgeschlossen ist, kommt es zur Schwingungs-Relaxation (vibrational relaxation, VR in Abb. 16.3). Im Laufe von einigen Pikosekunden gibt das System seine Schwingungsenergie an die Umgebung ab und befindet sich dann im Schwingungs-Grundzustand des elektronisch angeregten Zustands. In diesem Zustand kann das System relativ lange verharren. „Lange“ meint hier „mehrere Nanosekunden“. Eine Nanosekunde gilt in der Molekülphysik als eine lange Zeit. (Eine Nanosekunde entspricht immerhin 1 000 000 Femtosekunden.) Das weitere Geschehen kann entweder „strahlend“ oder „strahlungslos“ sein. Der erstere Vorgang umfasst die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Die Fluoreszenz ist in Abb. 16.2 als ein vertikaler, nach unten gerichteter Pfeil eingezeichnet. Das Molekül kann auch strahlungslos in einen der hochliegenden Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands übergehen („IC“ in Abb. 16.3) und von dort (ebenfalls strahlungslos) über Schwingungs-Relaxation in den Grundzustand zurückkehren. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz ist eine Zahl zwischen



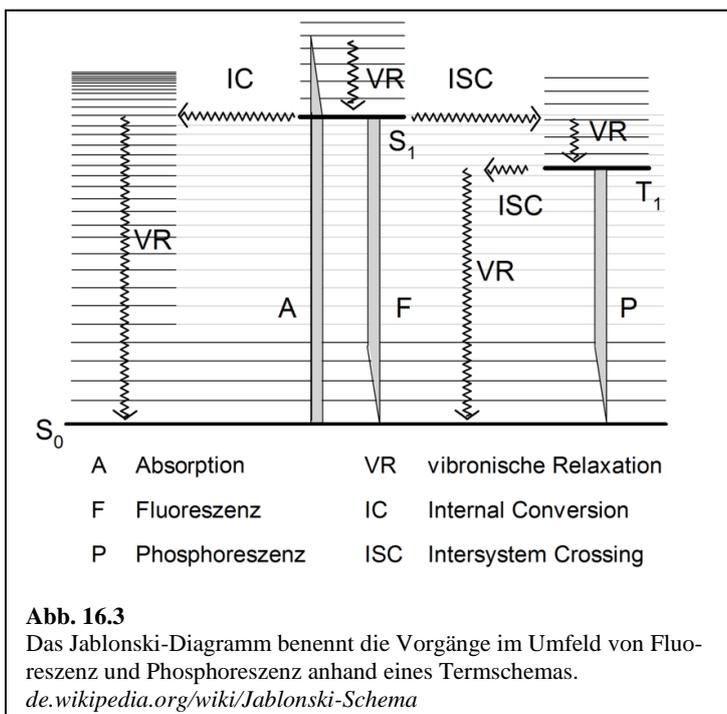
null und eins. Sie kann für gute Fluoreszenzfarbstoffe der Eins durchaus nahe kommen. Sie ist selten strikt null. Dies ist dann von Bedeutung, wenn eine Restfluoreszenz von Fenstern oder Verunreinigungen einen Messprozess stört. Ein solcher Messprozess könnte die Raman-Streuung oder die Detektion von Spurenstoffen über deren Fluoreszenz sein.

Die Fluoreszenz unterliegt dem Franck-Condon-Prinzip in der gleichen Weise wie die Absorption. Deshalb wird auch die Fluoreszenz als vertikaler Pfeil eingezeichnet. Von dem Zielzustand aus relaxiert das Molekül schnell (im Laufe einiger Pikosekunden) in den Grundzustand.

Soweit die Fluoreszenz. Mit dem „intersystem crossing (ISC)“ in den Triplett Zustand ist ein Weg zu einem anderen Szenario geöffnet. Übergänge zwischen Singulett-Zustand und Triplett-Zustand erfordern eine Spin-Umkehr. Spin-Umkehr ist selten, weil sie in der einen oder anderen Weise magnetisch vermittelt sein muss. Trotzdem kommt es von Zeit zu Zeit zu dieser Spin-Umkehr und das Molekül geht in den Triplett-Zustand über. Für die meisten Moleküle ist der Energie-Unterschied zwischen Singulett und Triplett-Zustand so groß (will sagen: größer als $k_B T$), dass eine Rückkehr vom Triplett in den Singulett-Zustand aufgrund der Boltzmann-Verteilung unwahrscheinlich ist. (Für delokalisierte elektronische Anregungen in Festkörpern ist dies anders.) Sobald das Molekül im Triplett-Zustand gefangen ist, ist eine Rückkehr in den

Grundzustand (den S_0 -Zustand) noch um ein Vielfaches langsamer als aus dem S_1 -Zustand. Dies liegt daran, dass diese Rückkehr erneut eine Spin-Umkehr erfordert. Diese ist aber für elektrische Dipol-Übergänge verboten. Es gilt die Auswahlregel $\Delta S = 0$. Man möchte vermuten, dass die Abregung schließlich und endlich über einen magnetischen Dipol-Übergang erfolgen würde, aber es gibt einen anderen Mechanismus, welcher in der Regel effizienter ist. Dies ist die Spin-Bahn Kopplung. Auch dies ist eine magnetische Wechselwirkung, aber es ist eine Wechselwirkung mit dem Atomkern (statt einem externen elektromagnetischen Feld). Sobald der Drehimpuls auf den Raumanteil der Wellenfunktion (auf die Bahn) übertragen worden 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.

Es gibt eine Vermutung dahingehend, dass der Magnet-Sinn von manchen Vögeln mit einem Übergang von einem Triplett in einen Singulett Zustand des Proteins Cytochrom verbunden sei.¹⁵³ Nachdem der Übergang mit einem Spin-Flip verbunden ist, kann man sich vorstellen, dass die Rate von der Orientierung des Magnetfelds abhängt. Die Hypothese als solche ist im Konflikt mit der allgemeinen Weisheit, dass magnetische Effekte in einzelnen Molekülen stets schwache Effekte sind. Die klassische und auf den ersten Blick plausiblere Erklärung sind Drehmomente auf magnetische Partikel, welche in das Gewebe des betreffenden Tiers eingebettet sind. Auch für diese Erklärung gibt bei vielen Tieren Evidenz. Solche Partikel findet man



¹⁵³ de.wikipedia.org/wiki/Magnetsinn

aber nicht immer. Weiterhin verlieren manche Zugvögel ihren Magnet-Sinn, wenn man ihnen die Augen verbindet.

Weil es sich bei der Spin-Bahn-Koppelung um eine Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern handelt, ist sie besonders effizient, wenn der Kern hoch-geladen ist. Die sogenannten „Phosphoreszenz-Emitter“ enthalten deshalb stets schwere Atome wie z.B. Iridium. Phosphoreszenz-Emitter wünscht man sich für organische Leuchtdioden („organic light emitting diodes, OLEDS“). Bei diesen erfolgt die Anregung elektrisch (Abb. 16.5). Aus rein statistischen Gründen werden aus drei von vier der rekombinierten Elektron-Loch Paaren Triplet-Zustände. Nachdem deren Lebensdauer so enorm lang ist, gibt es viele Möglichkeiten der strahlungslosen Desaktivierung, welche die Helligkeit des Displays senken. Man versucht, diesen Konkurrenz-Prozessen mit der Phosphoreszenz zuvor zu kommen.

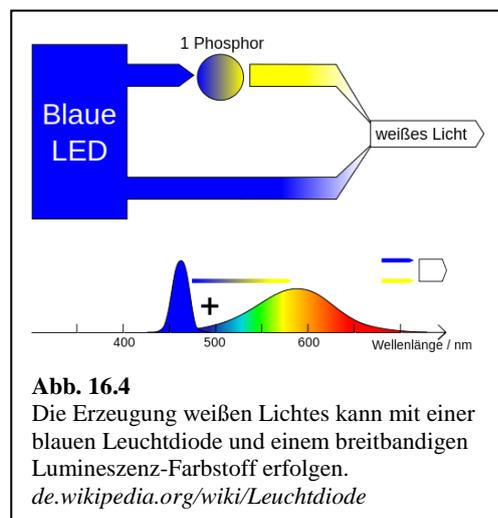
Der Triplet-Zustand hat sein eigenes Absorptions-Spektrum (verschieden vom Absorptions-Spektrum des S_0 -Zustands). Man sagt: Der Triplet-Zustand bildet sein eigenes „System“. Daher rührt die Bezeichnung „intersystem crossing“. Photochemische Reaktionen (Stichwort: Photolacke) nehmen ihren Ausgang in der Regel von Triplet-Zuständen. Diese Vorgänge waren von enormer wirtschaftlicher Bedeutung, bevor die Digital-Kameras auf dem Markt kamen.

Das Fluoreszenz-Spektrum sieht oft dem Absorptionsspektrum (dem „Anregungs-Spektrum“) ähnlich – außer, dass man es in Emission, statt in Absorption beobachtet, dass es rot verschoben ist, und dass es gespiegelt ist. Die letztere Situation wird durch die Spiegel-Regel beschrieben. Das Termschema, welches die Struktur des Emissions-Spektrums bestimmt, ist das Vibrations-Termschema des S_0 -Zustands. Dieses ist dem Vibrations-Termschema des S_1 -Zustands oft ähnlich.

Eine wichtige Quelle von Fluoreszenz-basierter Information über eine Probe ergibt sich aus der Korrelation des Fluoreszenzlichts mit dem anregenden Licht. So kann man z.B. aus der Fluoreszenz-Depolarisation erschließen, ob sich die betreffenden Moleküle auf der Zeitskala der Fluoreszenz-Lebensdauer drehen oder nicht. Auch die Fluoreszenz-Lebensdauer selbst kann interessant sein. Man kann mit gepulstem Licht anregen und ein Histogramm der Zeiten zwischen Anregungspulsen und emittierten Photonen aufnehmen. In den einfachen Fällen sind diese „Zerfallskurven“ exponentiell, will sagen, die Zeiten zwischen Anregung und Abregung sind verteilt gemäß $\exp(-t/\tau)$ mit 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 16.2 besprochen. Wir nennen kurz einige weitere:

- Fluoreszenz wird genutzt, um Licht einer bestimmten Farbe in eine andere (stets röttere) Farbe zu konvertieren. Fluoreszenz-Farbstoffe sind Bestandteile von Weißlicht-LEDs (Abb. 16.4). Die primäre Strahlungsquelle ist eine blaue Leuchtdiode. Durch eine Kombination verschiedener Farbstoffe versucht man, dem thermischen Spektrum der Glühbirne möglichst nahe zu kommen. Die Strahlung der Glühbirnen wird als „warm“ empfunden.
- Eine Blauverschiebung durch Fluoreszenz ist auch möglich, verlangt aber, dass die Anregung mit zwei Photonen in zwei Schritten erfolgt. Dieser Prozess heißt „up-conversion“. Es gibt auch eine



„Zwei-Photonen-Absorption“, also eine Absorption von zwei Photonen in *einem* Schritt. Dieser Prozess ist aber so unwahrscheinlich, dass er nur im Fokus von intensiver Laserstrahlung erfolgt.

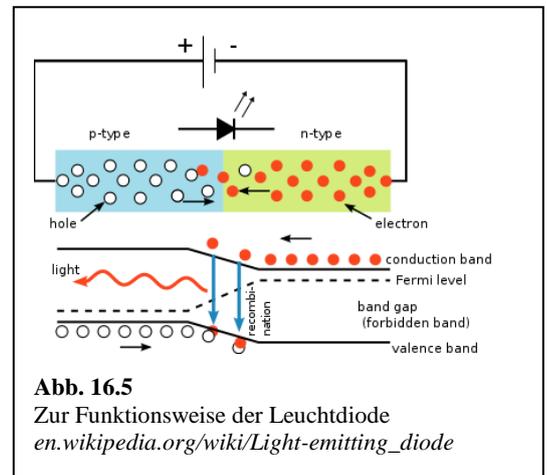
- Für die automatische Objekt-Erkennung hat die Fluoreszenz einen bemerkenswerten Vorteil insofern, als es sich um einen „inkohärenten Prozess“ handelt. Die Emission hat keine feste Phasenbeziehung zu dem vorher absorbierten Licht. Sie erfolgt zufallsgesteuert in alle Richtungen. Wenn man in einem industriellen Kontext ein zuverlässiges und genaues 3D-Bild eines Objekts benötigt, kann man dieses Objekt mit einem Fluoreszenz-Farbstoff besprühen und mit UV-Licht beleuchten. Das behebt das Problem der Spiegelung und Transparenz (beides kohärente – also phasentreue – Prozesse, welche u.U. ungewollt die Gestalt der Strahlungsquelle bis zu den Kameras transportieren).

Merke

- Während elektronischer Übergänge bleiben der Kernpositionen unverändert. Die Zeitskalen für elektronische Prozesse und für Kernbewegungen liegen im Femtosekunden- bzw. die Pikosekunden-Bereich. In den Diagrammen mit der Kern-Koordinaten als der x-Achse werden elektronische Übergänge als vertikale Pfeile gezeichnet. Dies ist der Inhalt des Franck-Condon-Prinzips.
- Elektronische Übergänge führen in der Regel in Schwingungsangeregte 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-Schwingungsangeregten Subzustand des elektronischen Grundzustands übergehen von dort strahlungslos Schwingungs-relaxieren. Alternativ kann es zur Emission eines Photons kommen. Der letztere Prozess ist die Fluoreszenz. Fluoreszenz-Lebensdauern von organischen Farbstoffen liegen im Bereich von einigen Nanosekunden. Auf molekularer Zeitskala gilt eine Nanosekunde als eine lange Zeit.
- Es kann auch zu einer Spin-Umkehr kommen. Danach ist das Molekül im Triplet-Zustand. Dieser liegt tiefer als der Singulett-Zustand. Er ist langlebig. Photochemische Prozesse starten oft von Triplet-Zuständen
- Die strahlende Desaktivierung aus dem Triplet-Zustand ist Spin-verboden. Deshalb hat die Phosphoreszenz lange Lebensdauern. Der Mechanismus, welcher die Phosphoreszenz trotz der Auswahlregel $\Delta S = 0$ ermöglicht, ist die Spin-Bahn Kopplung.
- Fluoreszenz ist ein inkohärenter Prozess, was technische Vorteile haben kann.

16.2 Der 4-Niveau-Laser

Der obere der beiden Zustände, welche durch die Fluoreszenz verbunden sind, ist langlebig (mehrere Nanosekunden), während der untere kurzlebig (Pikosekunden) ist. 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-Gleichung – 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. Wir gehen am Rande auf die Laserdiode ein. Die Laser-Diode macht von einem elektrischen Pump-Mechanismus in Halbleitern Gebrauch (Abb. 16.5). An einem pn-Übergang treffen Elektronen und Löcher aufeinander und rekombinieren unter Abgabe eines Photons. Dieser Prozess heißt in der Regel „Elektrolumineszenz“ (statt Fluoreszenz¹⁵⁴). 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 zur stimulierten Emission kommt.

¹⁵⁴ Die Fluoreszenz wird in diesem Zusammenhang auch „Photo-Lumineszenz“ genannt.

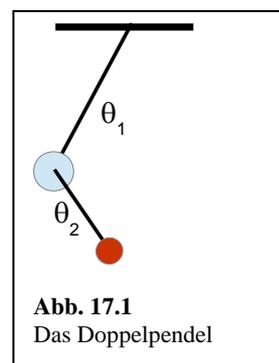
17 Wahrscheinlichkeiten und Entropie

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 (s.u.). In der statistischen Mechanik fehlt oft die Information über die Mikrozustände. Zweitens ist das Unwissen oft vollkommen in dem Sinne, dass man Wahrscheinlichkeiten relativ einfach ausrechnen kann und dass man aus diesen Wahrscheinlichkeiten weitere Schlüsse ziehen kann. Das ist in den Sozialwissenschaften anders. Man kann schlecht vorhersagen, wie sich Menschen verhalten werden, wenn sie an einem Zigaretten-Automaten vorbei gehen. Nun aus diesem Unwissen zu schließen, dass genau die Hälfte der Probanden Zigaretten kaufen wird, wäre gewagt. Bei einem Ensemble von Spins liegen die Dinge günstiger. Wenn kein Magnetfeld anliegt und wenn eine Messung der z -Komponente der Spins bevorsteht, darf man vermuten, dass die Hälfte der Spins nach oben zeigen wird. Wenn man einem Ensemble aus Spins bei Raumtemperatur und abgeschaltetem Magnetfeld ein wenig Zeit gibt, stellt sich vollkommene Unordnung ein und alle Mikrozustände sind gleich wahrscheinlich.

17.1 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. 17.1.¹⁵⁵ (Verwechseln sie nicht das Doppelpendel mit dem gekoppelten Pendel aus Abb. 7.2.) 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 durch $mg l \sin\theta$. m , g und l sind die Masse des Pendels, die Erdbeschleunigungskonstante ($g = 9.81 \text{ m/s}^2$) und die Länge des Pendels. Bei kleinen Winkeln gilt $\sin\theta \approx \theta$ und das System verhält sich nahezu linear. Das sieht man daran, dass die Frequenz nahezu unabhängig von der Maximal-Auslenkung ist. Wie gesagt: Dies gilt nur bei kleinen Auslenkungen. Bei großen Auslenkungen sinkt die Frequenz mit steigender Amplitude.

Beim Doppelpendel gibt es neben den Nichtlinearitäten *zwei* gekoppelte Variablen. Diese beiden Sachverhalte führen im Zusammenwirken zu chaotischem Verhalten. *Mit chaotischem Verhalten ist gemeint, dass kleine Veränderungen in den Anfangsbedingungen große Veränderungen in der Trajektorie nach sich ziehen.* Chaotische Systeme entziehen sich der Vorhersagbarkeit, weil man die Anfangsbedingungen nicht genau genug kennen kann. Das chaotische Verhalten des Doppelpendels führt man sich am besten anhand der Videos auf dem Netz vor Augen.¹⁵⁶ 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



¹⁵⁵ 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.

¹⁵⁶ de.wikipedia.org/wiki/Doppelpendel

berühmtes Beispiel für chaotisches Verhalten ist das Wetter. Gemäß dem „Schmetterling-Effekt“ kann der Flügelschlag eines Schmetterlings am Amazonas einen Tornado in Texas auslösen.¹⁵⁷ Zumindest stellt sich die Frage, ob es so sein könnte, und die Frage allein hat dem Effekt diesen Namen gegeben.

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 17.5). Das Anwachsen der Entropie als solches gibt es auch in der klassischen Mechanik auch; die Wurzeln sind grundsätzlich dieselben wie in der QM.

Wir machen hier keine Aussage darüber, ob die Natur als solche deterministisch ist oder nicht. Postuliere einen Dämon, welcher die Positionen und Geschwindigkeiten aller Teilchen im Universum mit unendlicher Genauigkeit kennt: Kann dieser Dämon in die Zukunft schauen? Falls er das könnte: Würde es dann Sinn machen, im Rahmen einer fortgesetzten willentlichen Anstrengung aller Unvernunft die Stirn zu bieten? Das ist eine diffizile Frage. Wir nehmen hier einen pragmatischen Standpunkt ein und betrachten uns selbst nicht als Teil des Systems, welches wir betrachten. Wir beobachten Moleküle, Stoffe, Maschinen und technische Systeme und (grundsätzlich) sogar andere Menschen, deren gegenwärtigen Zustand wir nur mit endlicher Genauigkeit kennen und deren zukünftiges Verhalten wir nur partiell antizipieren können. Weil es die Gesetze der Statistik gibt, können wir aber gleichwohl *Wahrscheinlichkeits-Aussagen* treffen.

Die gesamte Naturwissenschaft hat diese pragmatische Einstellung zur Basis. Sie ist an denkende Subjekte gebunden. Der hypothetische allwissende Dämon steht außerhalb dieses Konzepts. Dieser Vorbehalt ist – wie man an der statistischen Mechanik sieht – keinesfalls ein Ausdruck der Bescheidenheit. Die Unterscheidung zwischen „Wesentlichem“ („relevanten“, Erdlingen zugänglichen Daten) und „Unwesentlichem“ („irrelevanten“, Erdlingen unzugänglichen Daten) ist konstitutiv für unser Naturverständnis.

Merke

- Chaotisches Verhalten entwickelt sich in der klassischen Mechanik nur bei nichtlinearen Kraftgesetzen.
- Die Zukunft vorherzusagen, ist dann schwierig, wenn kleine Veränderungen der Anfangs-Bedingungen zu großen Veränderungen in der Gestalt der Trajektorien führen.
- Unvorhersehbarkeiten gibt es sowohl in der klassischen Mechanik als auch in der QM. Die Wurzeln der Unvorhersehbarkeit sind in den beiden Fällen ähnlich (aber nicht identisch).

17.2 Entropie

An dieser Stelle müssen wir Unwissen quantifizieren und die Entropie einführen. Die Entropie quantifiziert behebbares Unwissen.¹⁵⁸ 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

¹⁵⁷ Edward N. Lorenz, *Predictability: Does the flap of a butterfly's wings in Brazil set off a tornado in Texas?*, Titel des Vortrags im Jahr 1972 während der Jahrestagung der American Association for the Advancement of Science; laut Science 320, 2008, S. 431, s. auch de.wikipedia.org/wiki/Schmetterlingseffekt

¹⁵⁸ Eine Sonderrolle in Bezug das „behebbares Unwissen“ spielt die (sehr große) Entropie schwarzer Löcher. Unser Unwissen über deren Inneres können wir in der Zukunft nicht beheben. Dieses Unwissen ist aber entstanden, als das schwarze Loch sich gebildet hat. Hier muss man in die Vergangenheit schauen, um die Definition schlüssig anzuwenden.

$$S = k_B \ln \Omega$$

Der Faktor k_B sorgt lediglich dafür, dass die Temperatur später die Einheit von Kelvin erhält.¹⁵⁹ 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.¹⁶⁰ Es gilt $S_{tot} = k_B \ln(\Omega_A \cdot \Omega_B) = k_B(\ln \Omega_A + \ln \Omega_B) = S_A + S_B$.

Wir betrachten im Folgenden ein System, welches Ω verschiedene Zustände einnehmen kann, welches diese Zustände aber *nicht* mit gleicher Wahrscheinlichkeit einnimmt. Das System könnte eine Position in einem Text mit 26 verschiedenen möglichen Buchstaben sein. Dabei ist das „e“ häufiger – und deshalb wahrscheinlicher – als das „y“. Es könnte sich auch um einen Spin einem starken Magnetfeld handeln. Im letzteren Fall könnte der Zustand $|\downarrow\rangle$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.1% auftreten und der Zustand $|\uparrow\rangle$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 99.9%. Intuitiv ist klar, dass unser Unwissen über dieses System geringer ist als unser Unwissen über ein System, bei welchem alle Zustände gleich wahrscheinlich sind. Um dieser Intuition mathematisch Rechnung zu tragen, benötigen wir eine Präzisierung des Begriffs der Entropie. Für den Fall, dass nicht alle Zustände gleich wahrscheinlich sind, ist die Entropie definiert als

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

Das negative Vorzeichen bewirkt, dass die Entropie größer ist als null. Beachten Sie, dass alle p_i kleiner oder gleich 1 sind und deshalb der $\ln p_i$ kleiner oder gleich null ist. Wahrscheinlichkeiten von 0 sind kein Problem, obwohl der Logarithmus $-\infty$ ist. Der Grenzwert von $p_i \ln p_i$ ist null, weil im Grenzübergang $p_i \rightarrow 0$ der Wert von p_i schneller zu 0 strebt als $\ln p_i$ nach ∞ strebt.

Wir überzeugen uns zunächst davon, dass Glg. 17.2 für den Fall, dass alle Zustände gleich wahrscheinlich sind, zu Glg. 17.1 führt. Für diesen Fall sind alle p_i gleich $1/\Omega$ und die Entropie wird zu

¹⁵⁹ Die Temperatur ist definiert über die Relation $1/T = dS/dU$.

¹⁶⁰ 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. Es gilt $S_{BH} = k_B A / (4l_p^2)$ mit A der Oberfläche des schwarzen Lochs und l_p der Planck-Länge (letztere bitte googln). Das Bekenstein-Hawking Theorem folgt aus allgemeinen thermodynamischen Betrachtungen. Jede mikroskopische Theorie der Quantengravitation wird in einem ersten Schritt daraufhin getestet, ob sie die Bekenstein-Hawking-Bedingung erfüllt. (Auch am Anfang der QM stand mit der UV-Katastrophe eine thermodynamische Überlegung.)

Glg. 17.3

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega$$

Im zweiten Schritt wurde benutzt, dass die Anzahl der Summanden gleich Ω ist.

Um Glg. 17.2 zu begründen, müssen wir ein Ensemble von N Partikeln betrachten. Sei die Anzahl der möglichen Zustände für jedes einzelne Partikel Ω . Diese Gesamtanzahl der Zustände ist $\Omega_{tot} = \Omega^N$. Die Gesamtentropie ist

Glg. 17.4

$$S_{tot} = k_B \ln \Omega_{tot} = k_B \ln \Omega^N = N k_B \ln \Omega$$

Die Gesamtentropie ist also das N -fache der Entropie des Einzelpartikels. Umgekehrt ist die Entropie des Einzelpartikels der N -te Teil der Gesamtentropie. Sei nun $\Omega = 2$. Wenn die Zustände 1 und 2 die Wahrscheinlichkeiten p_1 und p_2 haben, werden $N_1 = p_1 \cdot N$ Partikel in Zustand 1 sein und $N_2 = p_2 \cdot N$ Partikel in Zustand 2. Wir müssen die Gesamtentropie zu gegebenen p_1 und $p_2 = 1 - p_1$ ausrechnen und diese durch N teilen.

Wieviele Möglichkeiten gibt es, aus einer Gesamtheit von N Partikeln N_1 Partikel mit einem Zustand 1 auszuwählen? Wir nennen die Anzahl dieser Möglichkeiten Ω_1 . Es gilt

Glg. 17.5

$$\Omega_1 = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}$$

Die rechte Seite dieser Formel führt den Namen *Binomial-Verteilung*. Die Formel begründet sich wie folgt. Wir „ziehen“ aus der Gesamtheit der Partikel nacheinander einzelne Partikel und legen die Partikel gemäß der Reihenfolge, in der sie gezogen wurden, ab. Die Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten, nacheinander N Partikel zu ziehen, ist $N! = N(N-1)(N-2)\dots 1$. Man nennt dies auch die Anzahl der „Permutationen“. Es gibt also $N!$ Möglichkeiten, N Partikel geordnet abzulegen. Es seien die ersten N_1 Partikel dieser geordneten Menge von abgelegten Partikeln in Zustand 1 und die folgenden Partikel in Zustand 2. Nun ist es für die Auswahl von N_1 Partikeln aber bedeutungslos, in welcher Reihenfolge diese N_1 Partikel gezogen wurde. Die Unbedeutsamkeit der Reihenfolge ist Teil der Definition von „ N_1 Partikel auswählen“. Genausowenig spielt die Reihenfolge in der Untermenge der zuletzt gezogenen N_2 Partikel eine Rolle. Deshalb müssen wir bei der Berechnung von Ω_1 die Zahl $N!$ durch $N_1!$ und $N_2!$ teilen. Dies führt zu Glg. 17.5.

Wir errechnen nun aus Ω_1 die Entropie S_1 . Bei der Auswertung des Logarithmus machen wir von der Stirling-Formel Gebrauch:¹⁶¹

Glg. 17.6

$$\ln(N!) \approx N(\ln N - 1)$$

¹⁶¹ de.wikipedia.org/wiki/Stirlingformel

Es ergibt sich

Glg. 17.7

$$\begin{aligned}
 S_{tot} &= k_B \ln \Omega_1 = k_B \ln \frac{N!}{N_1! N_2!} \\
 &\approx k_B (N (\ln N - 1) - N_1 (\ln N_1 - 1) - N_2 (\ln N_2 - 1)) \\
 &= Nk_B \left(\ln N - 1 - \frac{N_1}{N} \ln N_1 + \frac{N_1}{N} - \frac{N_2}{N} \ln N_2 + \frac{N_2}{N} \right) \\
 &= Nk_B ((p_1 + p_2) \ln N - p_1 \ln N_1 - p_2 \ln N_2) \\
 &= -Nk_B (p_1 (\ln N_1 - \ln N) + p_2 (\ln N_2 - \ln N)) \\
 &= -Nk_B \left(p_1 \ln \frac{N_1}{N} + p_2 \ln \frac{N_2}{N} \right) \\
 &= -Nk_B (p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2)
 \end{aligned}$$

Im Zeile 4 wurde benutzt, dass $N_1 + N_2 = N$ und dass weiterhin $p_1 + p_2 = 1$. Wir teilen Glg. 17.7 durch N , erweitern auf beliebig viele Zustände ($i = 1 \dots \Omega$ statt $i = 1, 2$) und gelangen zu Glg. 17.2.

Die Definition der Entropie wie in Glg. 17.2 enthält Schwierigkeiten, die man nicht sofort erkennt. Die erste ist, dass die Definition eine bestimmte Anzahl von diskreten Zuständen voraussetzt. Wir werden in Abschnitt 17.1 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. 17.2 wird dann ein Integral mit der Einheit einer Wirkung (der Dimension von Ort \times 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. 17.2 setzt weiterhin voraus, dass es einen klaren Begriff eines Zustands gibt. Ein Beispiel für eine (Unter-)System mit verschiedenen möglichen Zuständen ist eine Position in einem Text, die von 26 möglichen Buchstaben eingenommen werden kann. Man könnte aber auch die Wörter als die Systeme wählen und als Zustände die Einträge eines Lexikons (zum Beispiel die 145 000 Einträge des Duden) zulassen. Der Begriff des „Zustands“ gibt auch in der QM Anlass zu vertiefenden Betrachtungen. In der QM führen solche Überlegungen – bei aller zugestandenen Komplexität – zu klaren Antworten. Bei der Bewertung der Negentropie eines Textes¹⁶² 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. 17.2 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“.¹⁶³

¹⁶² Negentropie ist negative Entropie. Negentropie meint Unordnung, die vorliegen könnte, aber nicht vorliegt. Negentropie ist ein Maß für den Informationsgehalt eines Textes.

¹⁶³ H.D Zeh; Die Physik der Zeitrichtung, Springer 1984

Das Relevanz-Konzept trennt die bekannten von den unbekanntem 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.

17.3 Relevanz-Konzepte in der klassischen Physik

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 daher nach einer gewissen Zeit zur Ruhe kommt. Wir betrachten jetzt ein Viel-Teilchen-System, z.B. ein Gas. Dieses kommt nicht zur Ruhe. Bei Viel-Teilchen-Systemen stellt sich chaotisches Verhalten oft sehr schnell ein. Auch hier ist das Vorliegen von nichtlinearen Kraft-Abstands-Relationen eine Bedingung für chaotisches Verhalten. 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 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 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 markierte 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 als¹⁶⁴

¹⁶⁴ Bisweilen auch mit umgekehrtem Vorzeichen.

$$H = - \int f \ln f \, d\Gamma$$

$d\Gamma$ ist hier das infinitesimale Phasenraumvolumen. Das Integral läuft über den gesamten Phasenraum. H hat eine Verwandtschaft mit der Entropie (ist aber nur für ideale Gas identisch mit ihr).

Im Laufe der Zeit wird der Zustand des Systems durch den Phasenraum wandern. Dabei verändert der kleine Kreis seine Form. Er wird zu einem komplexen, verschlungenen Gebilde. *Das Volumen dieses Gebildes bleibt aber* – gemäß des Satzes von Liouville – *unverändert*. Deshalb bleibt auch die Größe H zeitlich unverändert. H bleibt konstant, solange wir die Wahrscheinlichkeitsverteilung f so fortschreiben, wie die dynamischen Gleichungen des Systems es verlangen. Das ist aber nicht sinnvoll, weil die filigrane Struktur, die sich nach einiger Zeit ergibt, nicht experimentell verifiziert oder falsifiziert werden kann. Zu einem bestimmten Zeitpunkt kommt man um ein „coarse-graining“ nicht herum. Man teilt den Phasenraum auf in Parzellen mit einer Größe, die der messtechnischen Genauigkeit entspricht.¹⁶⁵ Dann mittelt man die Wahrscheinlichkeitsdichte über diese neuen Zellen. *Erst in diesem Moment ändert sich der Wert von H .*¹⁶⁶

Die Entropie hängt davon ab, was wir über das System wissen und welche Fragen wir dem System stellen. Diese Fragen heißen auch „Relevanz-Konzept“. Die Entropie steigt an in dem Moment, in dem wir das Relevanz-Konzept zur Anwendung bringen.¹⁶⁷ In der klassischen Mechanik meint „Relevanz-Konzept“ meist eine Unkenntnis der Orte und Impulse der einzelnen Teilchen. In der QM gibt es mit den Verschränkungen zwischen Partikeln (beziehungsweise der Vernachlässigung dieser Verschränkungen) ein zweites Relevanz-Konzept, welches beim Messprozess zum Tragen kommt (Abschnitt 17.5).

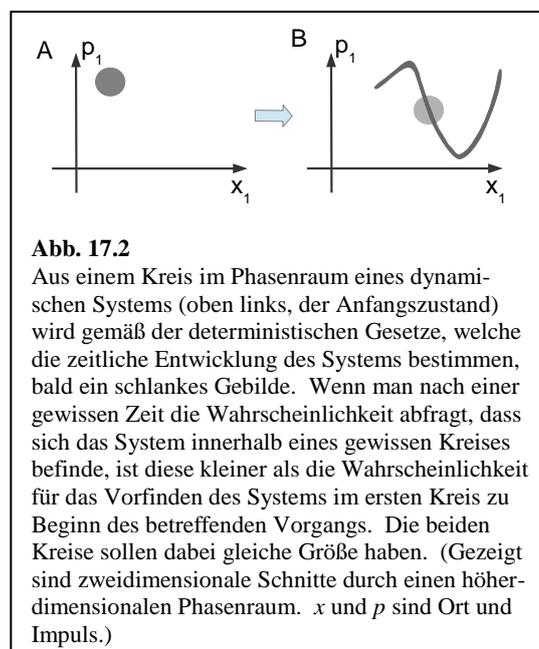


Abb. 17.2

Aus einem Kreis im Phasenraum eines dynamischen Systems (oben links, der Anfangszustand) wird gemäß der deterministischen Gesetze, welche die zeitliche Entwicklung des Systems bestimmen, bald ein schlankes Gebilde. Wenn man nach einer gewissen Zeit die Wahrscheinlichkeit abfragt, dass sich das System innerhalb eines gewissen Kreises befinde, ist diese kleiner als die Wahrscheinlichkeit für das Vorfinden des Systems im ersten Kreis zu Beginn des betreffenden Vorgangs. Die beiden Kreise sollen dabei gleiche Größe haben. (Gezeigt sind zweidimensionale Schnitte durch einen höherdimensionalen Phasenraum. x und p sind Ort und Impuls.)

¹⁶⁵ Die Parzellen werden normalerweise quadratisch sein. Grundsätzlich könnte man ja den Raum auch in schmale Streifen aufteilen oder mit filigranen Fäden überdecken. Dass die Parzellen eher kompakt sind hängt mit den Messmöglichkeiten zusammen. Quadrate oder Kreise ergeben sich wenn die Messungen lokal erfolgen. Diese Lokalität bestimmt unser Denken ganz wesentlich. Man mag dies als ein Vorurteil betrachten, aber diesem Vorurteil können wir nicht ausweichen. Wenn wir in unserer Umwelt nach Mustern suchen, um sie zu ordnen, erscheint uns ein großer roter Fleck immer bedeutsamer als zwei kleine rote Flecken.

Dieses Problem stellt sich auf Quantenebene erneut in Form der „preferred basis“, also der Frage, in welche Zustände hinein ein Quantenobjekt nach einer Messung bevorzugt kollabiert. Die Lokalität ist dort ein wesentliches Element des Relevanzkonzepts.

¹⁶⁶ Dieses Argument geht auf Gibbs zurück, nicht auf Boltzmann. Gibbs hat im Kern ein Relevanz-Konzept postuliert, Boltzmann nicht. Man spricht auch vom „Gibbs’schen H-Theorem“, obwohl Gibbs diesen Begriff nicht verwandt hat. Das „Boltzmann’sche H-Theorem“ ist diffizil und kein rigoroser Beweis für den zweiten Hauptsatz.

¹⁶⁷ Eine Feinheit: Wenn man hinreichend lange warten könnte, würden alle dynamischen Systeme irgendwann ihrem Ausgangszustand wieder sehr nahe kommen (also wieder in den anfänglichen Kreis passen). Diese „Wiederkehrzeit“ (die für makroskopische Systeme alles sprengt, was man ausrechnen möchte) wird nicht abgewartet.

Eine Randbemerkung: Das coarse-graining begründet *nicht* den Unterschied zwischen Vergangenheit und Zukunft, es konstituiert keinen Zeitpfeil. Wenn wir dem in Abb. 17.2 skizzierten Argument folgen, ist die Vergangenheit in ähnlicher Weise ungewiss wie die Zukunft.

Merke

- Die Definition der Entropie verlangt ein Relevanz-Konzept.
- Die Entropie steigt in dem Moment, in dem ein coarse-graining vorgenommen wird.

17.4 Verschränkungen „in a Nutshell“

In Abschnitten 17.5 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 Dichtematrix in Worte fassen. Das geschieht im Folgenden.

Betrachte einen Achtung: Es handle einzelnes Partikel. Messvorrichtung für Messergebnis sei je Ein solches Ergebnis Möglicherweise sind Eigenzustand zum den Eigenzuständen Diese Situation (Der Begriff Ensemble.) Man $k_B N \ln(2)$ zu. N ist die Anzahl der Parti-

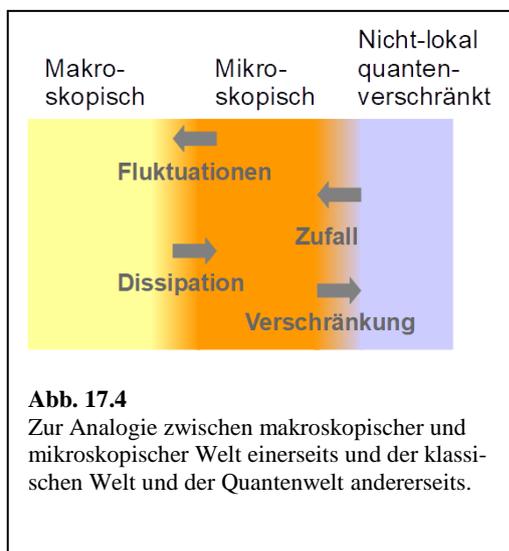


Abb. 17.4
Zur Analogie zwischen makroskopischer und mikroskopischer Welt einerseits und der klassischen Welt und der Quantenwelt andererseits.

kel; 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 (nicht zum σ_z -Operator) sind. Es handelt sich dann um eine kohärente Überlagerung von $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$. Dies ist ein sogenannter *reiner Zustand*. Die Entropie dieses Ensembles (vor der Messung von σ_z) ist Null. Die Messungen von σ_z ergeben nicht immer das gleiche Ergebnis, weil sie nicht an Eigenzuständen zu σ_z ausgeführt werden. 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.

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 QM hat diese Entropiezunahme ihre Wurzeln in einem coarse graining Prozess. Die Entropie steigt an, wenn man die

Strahl von Partikeln mit Spin 1/2. sich um ein Ensemble, nicht um ein Der Strahl durchlaufe eine die z -Komponente des Spins: Das zur Hälfte $\sigma_z = +\hbar/2$ und $\sigma_z = -\hbar/2$. kann verschiedene Ursachen haben. alle Spins vor der Messung in einem σ_z -Operator, aber eben je zur Hälfte in zu den Eigenwerten $+\hbar/2$ und $-\hbar/2$. nennt man einen *gemischten Zustand*. “Zustand” bezieht sich hier auf das weist diesem Zustand die Entropie

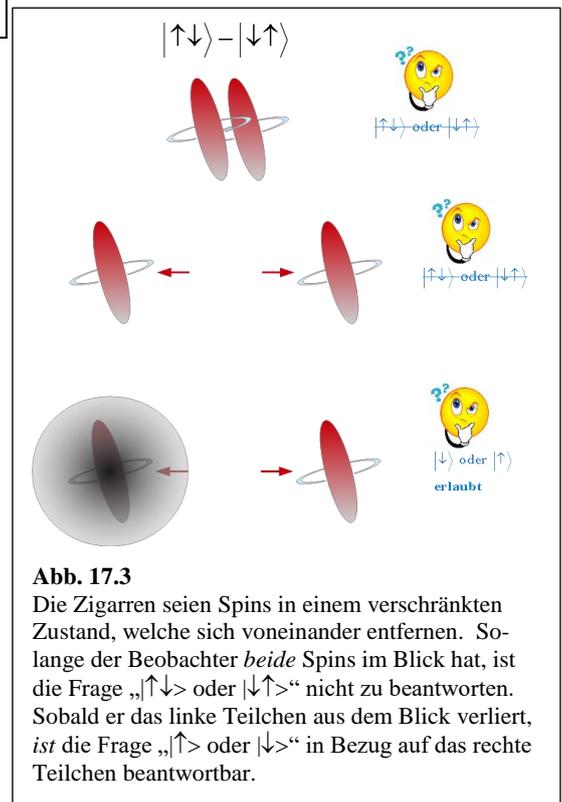


Abb. 17.3
Die Zigarren seien Spins in einem verschränkten Zustand, welche sich voneinander entfernen. So lange der Beobachter *beide* Spins im Blick hat, ist die Frage „ $|\uparrow\downarrow\rangle$ oder $|\downarrow\uparrow\rangle$ “ nicht zu beantworten. Sobald er das linke Teilchen aus dem Blick verliert, ist die Frage „ $|\uparrow\rangle$ oder $|\downarrow\rangle$ “ in Bezug auf das rechte Teilchen beantwortbar.

Augen vor bestimmten Sachverhalten verschließt, die man nur schwer messen kann. Das Relevanz-Konzept in der QM ist aber ein anderes als in der klassischen Mechanik. Es wird nicht der Phasenraum parzelliert mit Parzellen einer bestimmten minimalen Größe. Stattdessen steigt in der QM die Entropie an, wenn man die Augen vor *Verschrankungen* zwischen verschiedenen Partikeln verschließt. Den Begriff der Verschrankung vertiefen wir im Folgenden.

Betrachte Moleküle mit zwei ungepaarten Spins (Abb. 17.3). Sei die Spin-Bahn-Kopplung schwach und seien die Spins im antisymmetrischen Zustand. Sei der Spin-Anteil der Wellenfunktion gegeben durch

Glg. 17.9

$$\sigma_{tot} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Dies ist ein reiner Zustand. Man kann dies experimentell prüfen, indem man den Gesamt-Spin S misst. Es gilt $S = 0$.

Lasse nun die Moleküle dissoziieren, so dass beide Spins sich voneinander entfernen. Grundsätzlich *bleiben* dann die beiden Fragmente (solange keine Messungen stattfinden) im Singulett-Zustand. Dies ist eine wesentliche Eigenschaft der QM. Ein reiner Zustand kann durchaus ein Zustand eines Ensembles sein,

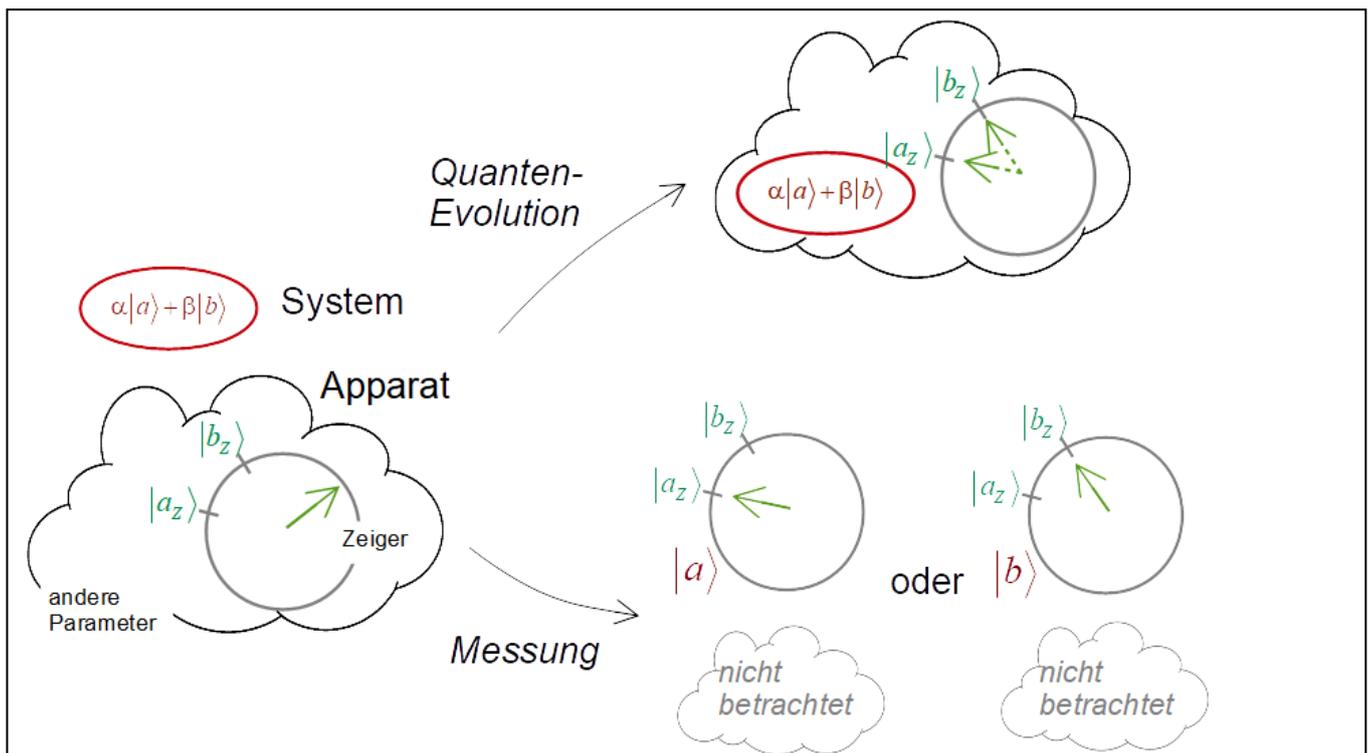


Abb. 17.5

Zum Mess-Prozess nach von Neumann.

Das System befinde sich zunächst in einer Superposition. Die Gesamtheit von System und Apparat (mit Zeiger und allen anderen Parametern des Apparats) ist nach der Messung ebenfalls in einer Superposition. Wenn man aber die Augen vor den "anderen Parametern" verschließt, sind System und Zeiger (*gemeinsam*, das ist der wesentliche Aspekt der Messung) in entweder dem Zustand a oder dem Zustand b . Die Wahrscheinlichkeiten für beide Ergebnisse sind α^2 bzw. β^2 . Die Phase des Systems nach der Messung hängt von Phase des Apparats vor der Messung ab. Weil diese nicht bekannt ist, kann die Phase des Systems nach der Messung für alle praktischen Fälle als zufallsbestimmt gelten. Deshalb zerstört die Messung die Fähigkeit zur Interferenz.

dessen Mitglieder eine Dissoziation erfahren haben und die deshalb räumlich getrennt sind. Die Quantenmechanik ist *nicht-lokal*. Das Ensemble der Fragmente hat die Entropie Null. Es ist aber schwierig, den Gesamt-Spin der Fragmente zu messen, wenn diese räumlich getrennt sind. Grundsätzlich ist eine solche Messung aber möglich. Man könnte z.B. beide Fragmente in irgendeiner Weise wieder zusammenführen. Einfacher als die erneute Zusammenführung der Partikel ist die Messung der Spins der einzelnen Fragmente. Achtung: Dies ist eine andere Messung, als die Messung des Gesamt-Spins.

An dieser Stelle erwähnen wir am Rande eine viel-diskutierte Besonderheit der QM. Auch mit Messungen an den Einzel-Spins kann man aus den Korrelationen der Messergebnisse erkennen, ob der Zustand rein war oder nicht. Dies ist das berühmte Einstein-Podolsky-Rosen Paradoxon. Unter bestimmten Bedingungen sind die Messergebnisse häufiger antikorreliert, als man dies klassisch erwarten würde. Sie sind das, obwohl die einzelnen Messergebnisse völlig unvorhersehbar sind und obwohl die Messungen gleichzeitig in einem gewissen räumlichen Abstand voneinander stattfinden, so dass die beiden Fragmente nicht während der Messung miteinander kommunizieren können.¹⁶⁸ Einstein nannte dies eine „spukhafte Fernwirkung“. Diese Fernwirkung ist ein experimentell gut überprüfter und auch gut verstandener Sachverhalt.

Spukhafte Fernwirkung hin oder her: Auch ein Ensemble aus Fragmenten ist ein reiner Zustand mit Entropie Null. Nun mag es aber sein, dass eine Messung des Gesamt-Spins der Fragmente – wie auch immer – als nicht durchführbar erscheint. Der Experimentator atmet dann tief durch und befasst sich nur noch mit dem einen Fragment, welches er in den Händen hält. Er misst nur dessen Spin; das andere Fragment überlässt er sich selbst. *Dann* steigt die Entropie. Das Ensemble von jeweils nur einem Fragment bildet einen gemischten Zustand. Es gibt zwei mögliche Einstellungen; die Entropie wird zu $k_B \ln(2)$.

Nochmals: In der klassischen Mechanik *und* in der QM wächst die Entropie an, wenn ein coarse graining vorgenommen wird. In der QM besteht das coarse graining in der Vernachlässigung der Verschränkung.

Das Beispiel hebt auf eine Fragmentierung von Molekülen im Singulett-Zustand ab. Verschränkungen sind aber allgegenwärtig. Sie entstehen immer, wenn Partikel (Teilsysteme) in Wechselwirkungen treten. Insbesondere treten sie auf, wenn ein Partikel mit einem Apparat (einem Messgerät) interagiert. Man ignoriert dann die Verschränkungen mit allen Teilen des Apparats außer dem Zeiger. Übrig bleiben (oft) ein zufallsbestimmtes Messergebnis und weiterhin ein Anstieg der Entropie (Abb. 17.5).

17.5 Die Dichtematrix, reine und gemischte Zustände

Um das Argument aus Abschnitt 17.3 in die QM zu übertragen, ersetzt man die Funktion f (eine Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum) durch die Dichtematrix ρ . Gegeben sei eine Vielzahl von quantenmechanischen Systemen. Die Systeme könnten Einzelpartikel sein (Abb. 17.3). Man wählt eine Basis des Hilbert-Raums und entwickelt die Zustände in dieser Basis. Die Entwicklungskoeffizienten seien $\{c_{n,k}\}$ mit n dem Index für die Basis-Funktion und k dem Index für das Partikel. Die Koeffizienten werden für die verschiedenen Einzelsysteme verschieden sein. Wenn man nur Mittelwerte von $\langle c_{n,k} \rangle_k$ kennt, weiß man nicht alles über das System, was es zu wissen gibt. Es gibt damit eine nicht verschwindende Entropie.

¹⁶⁸ Eine Kommunikation könnte höchstens mit der Lichtgeschwindigkeit c transportiert werden. Die Gleichzeitigkeit der Messungen wird so genau überwacht, dass $\Delta t < c \Delta x$.

Die Einträge der *Dichtematrix* sind gegeben als

Glg. 17.10

$$\rho_{mn} = \langle c_{m,k}^* c_{n,k} \rangle_{\text{Partikel } k}$$

Die Indizes m und n laufen über die Basis-Funktionen, der Index k läuft über die Partikel. Achtung: Es wird hier nicht über die Koeffizienten gemittelt, sondern über Produkte von je zwei Koeffizienten. Dies ist der wesentliche Schritt im Dichtematrix-Formalismus.

Bisweilen wird davon ausgegangen, dass es Unter-Ensembles gibt, deren Mitglieder alle in demselben Zustand sind. Dann kann die Summe auch über die betreffenden Zustände laufen, welche mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit q_j auftreten. Man beachte: Diese Zustände sind mitnichten die Basis des Hilbert-Raums. Sie brauchen auch nicht zueinander orthogonal sein. Für diese Situation gilt die Formel

Glg. 17.11

$$\rho_{mn} = \sum_{\text{Zustände } j} q_j c_{n,j}^* c_{m,j}$$

Wir geben an dieser Stelle ohne Beweis zwei wichtige Formeln für den Umgang mit der Dichtematrix an. Gemäß der von-Neumann-Gleichung ist die *zeitliche Ableitung der Dichtematrix* gegeben als¹⁶⁹

Glg. 17.12

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{-i}{\hbar} \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}$$

Der Term in Klammern heißt auch „Kommutator von ρ und H .“

Wenn gemischte Ensembles vorliegen, errechnet sich der *Erwartungswert* eines Operators A als¹⁷⁰

Glg. 17.13

$$\langle A \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{A})$$

„tr“ steht hier für „trace“, also die Spur (die Summe der Diagonal-Elemente).

Betrachte ein Spin-Ensemble, dessen Mitglieder alle im Zustand $|\uparrow\rangle$ sind. Die Koordinaten-Form des $|\uparrow\rangle$ -Zustands in der Basis $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ ist $(1,0)$. Die Dichtematrix dieses Ensembles ist

Glg. 17.14

$$\rho = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Dieses Ensemble konstituiert einen sogenannten *reinen* Zustand,¹⁷¹ 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 9). Man kann den $(1,0)$ Zustand darstellen als eine kohärente Summe der Zustände $(1,1)$ und $(-1,1)$ (darstellen als $((1,1) -$

¹⁶⁹ Eine Herleitung findet sich in de.wikipedia.org/wiki/Von-Neumann-Gleichung

¹⁷⁰ Herleitung in z.B. de.wikipedia.org/wiki/Dichteoperator

¹⁷¹ Die Begriffe „reiner Zustand“ und „gemischter Zustand“ beziehen sich auf Ensembles, nicht auf die möglichen Basis-Funktionen. Hier gibt es eine potentielle Quelle für Verwirrung.

$(-1,1)/2^{1/2}$). Nach einer Messung der x -Komponente des Spins wird sich der Spin in einem der beiden Zustände $(1,1)$ und $(-1,1)$ befinden. Auch wenn das Ergebnis dieser Messung nicht vorhersehbar war, wussten wir in diesem Fall vor der Messung alles über das System, was es zu wissen gab.

Seien nun 51 % dieser Spins im Zustand $|\uparrow\rangle$ und 49 % im Zustand $|\downarrow\rangle$. Für jeden einzelnen Spin könnte man beantworten, in welchem der beiden der beiden Zustände er sich befindet. Dazu müsste man die z -Komponente des Spins messen. Das könnte man tun. Dies ist ein *gemischter* Zustand. Seine Dichtematrix ist

Glg. 17.15

$$\rho = \begin{bmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & 1-\alpha \end{bmatrix}$$

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. 17.16

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$$

Achtung: Dies ist ein reiner Zustand, denn es zeigen ja alle Spins nach $-x$. Man sieht der Dichtematrix dies aber nicht so ohne weiteres an wie im Fall von Glg. 17.14. Dass Glg. 17.16 einen reinen Zustand beschreibt, machen wir uns im Folgenden klar.

Wie Glg. 17.10 zeigt, ist die Dichtematrix hermitisch und damit auch diagonalisierbar. Nur den Dichtematrixes in Diagonalform sieht man sofort an, ob sie einen reinen oder um einen gemischten Zustand beschreiben. Die Vorgehensweise lautet also:¹⁷² *Bringe die Dichtematrix zunächst in Diagonalform. Wenn alle Diagonalelemente entweder 0 oder 1 sind, ist der Zustand rein.*

Ein Vorgriff: Wenn die Dichtematrix-Diagonalform hat, ist die von-Neumann-Entropie definiert als

Glg. 17.17

$$S_{vN} = -k_B \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn}$$

Gemischte Zustände haben deshalb eine höhere Entropie als reine Zustände. Weitere Einzelheiten dazu in Abschnitt 17.7.

Um zu entscheiden ob die Dichtematrix aus Glg. 17.16 einen reinen oder einen gemischten Zustand beschreibt, muss man die Eigenwerte der Dichtematrix zu berechnen. Zu lösen ist die Eigenwert-Gleichung

Glg. 17.18

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \beta_{1,2} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

¹⁷² Es gibt andere Möglichkeiten, um reine Zustände als solche zu erkennen, siehe dazu de.wikipedia.org/wiki/Dichteoperator

$\beta_{1,2}$ sind die beiden der Eigenwerte. Wie in Glg. 18.45 bringen wir den Eigenwert auf die linke Seite und setzen die Determinante zu null:

Glg. 17.19

$$\left(\frac{1}{2} - \beta\right)^2 - \frac{1}{4} = 0$$

Diese Gleichung wird erfüllt, wenn β entweder 0 oder 1 ist. Die Diagonalelemente der diagonalisierten Matrix sind 0 und 1; die Dichtematrix aus Glg. 17.16 beschreibt damit einen reinen Zustand.

Wir illustrieren die Anwendung der Dichtematrix anhand der Kernspin-Resonanz. Gepulste NMR-Experimente werden mit dem Dichtematrix-Formalismus beschrieben. Seien $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ die Basis des Hilbert-Raums. Man startet von einem System mit einer Dichtematrix in Diagonalform. Bei Raumtemperatur ist der Parameter α ist nahe bei 0.5, weil der Energieunterschied zwischen $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ viel kleiner ist als $k_B T$. Wir beschränken uns auf ein Teilsystem der Spins, indem wir nur die Netto-Polarisation betrachten. Wir ignorieren also alle Spins, für welche sich ein Partner mit umgekehrten Spin finden lässt. Für dieses Subsystem zeigen alle Spins nach oben. Alternativ könnten wir ein Gedanken-Experiment bei tiefer Temperatur durchführen.

Aus dem reinen Ensemble aus Eigenzuständen zum 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 9). Die Dichtematrix vor dem Puls war

Glg. 17.20

$$\rho_{\text{GrundZ}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Die Dichtematrix nach dem $\pi/2$ -Puls ist

Glg. 17.21

$$\rho_{1,i} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Übungsaufgabe: Leiten Sie Formel Glg. 17.21 aus Glg. 17.11 her.

Wie in Abschnitt 9 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

Glg. 17.22

$$\hat{\rho}_{1,i} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{bmatrix}$$

Übungsaufgabe: Berechnen Sie die Eigenwerte der Matrix aus Glg. 17.22 und zeigen Sie, dass Glg. 17.22 einen reinen Zustand beschreibt.

Allgemein können wir schreiben

Glg. 17.23

$$\rho(t) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \exp(i\phi(t)) \\ \exp(-i\phi(t)) & 1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \exp(i\omega_L t) \\ \exp(-i\omega_L t) & 1 \end{bmatrix}$$

Es könnte nun sein, dass nicht alle Spins die gleiche Larmor-Frequenz besitzen.¹⁷³ Es könnte sich z.B. um Spins handeln, die sich in verschiedenen chemischen Umgebungen befinden. Die umgebenden Elektronenwolken schirmen das magnetische Feld zum Teil ab. Die Larmor-Frequenz richtet sich nach dem *lokalen* magnetischen Feld. Wenn es sich um eine heterogene Mischung von Spins handelt, müssen wir für die Spezies-gemittelte Dichtematrix schreiben:

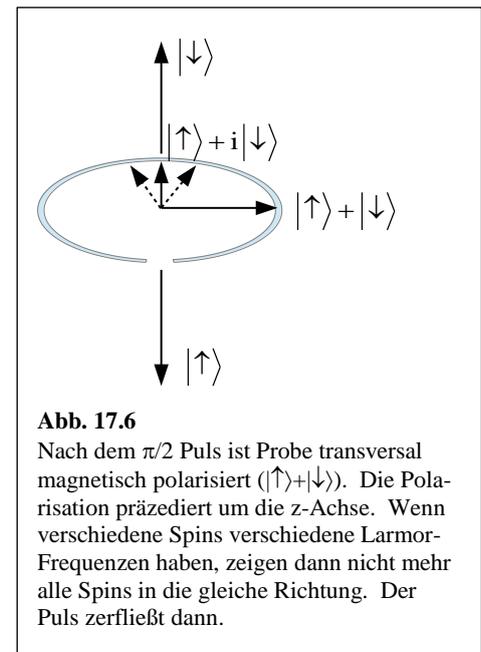
Glg. 17.24

$$\rho(t) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \langle \exp(i\phi(t)) \rangle \\ \langle \exp(-i\phi(t)) \rangle & 1 \end{bmatrix}$$

Nach einiger Zeit sind die Phasen der verschiedenen Spins so weit entfernt voneinander, dass der Mittelwert $\langle \exp(i\phi(t)) \rangle$ zu null wird. Das sieht man im Experiment daran, dass die verschiedenen elektromagnetischen Wellen, die von den präzedierenden magnetischen Dipolen ausgesandt werden, zu null interferieren. Der Detektor empfängt dann kein Signal mehr.

Es ist an dieser Stelle Vorsicht angebracht. Man könnte meinen, Glg. 17.24 beschreibe einen gemischten Zustand. Das ist aber nicht immer der Fall, weil die Mittelung über die verschiedenen Spezies problematisch ist. Nur dann, wenn die Dekohärenz auf zufallsbestimmte Relaxationsprozesse zurückgeht, ist der Zustand gemischt. Andernfalls (wenn verschiedene Spins verschiedene Larmor-Frequenzen haben) kann mit einer bestimmten Puls-Sequenz die konstruktive Interferenz wieder herstellen (siehe die Diskussion des Hahn'schen Echos in Abschnitt 17.6).

Sei im Folgenden 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 $(1, \exp(i\phi))$) 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



¹⁷³ Es ist $\omega_L = \gamma H_{loc}$ mit γ dem magnetogyrischen Verhältnis und H_{loc} dem lokalen magnetischen Feld.

Phase des ersten Spins übernimmt. So geht die Phasenkohärenz verloren.¹⁷⁴ 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. Dies entspräche der Spin-Spin-Relaxation. Beide Prozesse führen dazu, dass nach etlichen Runden die Gruppe der Läufer nicht mehr geschlossen an der Start-Ziel-Linie vorbeizieht. Die Spin-Gitter Relaxation lässt das Integral über den Puls kleiner werden. Die Spin-Spin-Relaxation lässt den Puls zerfließen. Der Zustand des Läufer-Ensembles wird gemischt.

17.6 Hahn'sches Echo

Oben wurden aus reinen Zuständen mittels Relaxations-Prozessen gemischte Zustände. Gemischte Zustände haben gemäß Glg. 17.17 eine höhere Entropie als reine Zustände. Relaxationen steigern also die Entropie. Wir halten inne und betrachten am Rande ein verwandtes, aber charakteristisch anderes Szenario, das die Bedeutung des Relevanz-Konzeptes illustriert.

Die transversale Magnetisierung (die Größe der Nebendiagonal-Elemente der Spezies-gemittelten Dichtematrix) nimmt auch dann ab, wenn die Larmor-Frequenzen der Spins nicht alle gleich sind (wenn die Läufer unterschiedlich schnell laufen). Hier liegt keine Relaxation vor. Diesen letzteren Effekt können wir von den Relaxationsprozessen unterscheiden, indem wir die Läufer bitten, zu einem bestimmten Zeitpunkt auf das Signal einer Trillerpfeife hin die Richtung zu wechseln und zurückzulaufen. (Die „Trillerpfeife“ ist in der NMR ein bestimmter Radio-Puls.) Dann holen die schnellen Läufer die langsamen Läufer wieder ein und der ursprüngliche scharfe Puls wird nach einer bestimmten Zeit wiederhergestellt. Nach einer Zeit, die genau der Zeit zwischen Start-Signal und Umkehr-Signal entspricht, laufen alle Läufer gleichzeitig (in umgekehrter Richtung) über die Start-Linie. Dann senden die Spins einen Radio-Puls aus, das Hahn'sche Echo.¹⁷⁵ Eine Verteilung von Larmor-Frequenzen hat andere Konsequenzen als die beiden Relaxationen.

Wenn man bei der Berechnung der Dichtematrix über die verschiedenen Spin-Spezies mittelt, mittelt man über ein „Unwissen“, welches eigentlich keines ist. Die Dichtematrix suggeriert (beschreibt korrekt in einem gewissen Sinne) einen gemischten Zustand, aber der reine Zustand kann wiederhergestellt werden. Wenn man die Entropie aus dieser Dichtematrix errechnet, kann sie mit der Zeit abnehmen. Wenn man zur Berechnung der Entropie über die Spezies mittelt, wählt man ein ungünstiges Relevanz-Konzept. Irrelevant sollten Sachverhalte sein, die der Messung nicht mehr zugänglich sind. Das Ensemble von Spins, dessen transversale Magnetisierung aufgrund der destruktiven Interferenz zwischen verschiedenen Spin-Spezies verloren gegangen ist, enthält gewisse Formen der Ordnung, die durch geschicktes Einstrahlen von Pulsen makroskopisch evident werden kann.

Wenn man über die Spezies mittelt und das Hahn'sche Echo erzeugt, nimmt die Entropie scheinbar ab. Die Lehre aus diesem Befund ist: Man sollte zur Berechnung der Entropie nicht über die Spezies mitteln.

¹⁷⁴ Zu unkontrollierten Phasenverschiebungen kommt es auch bei anderen elastischen Wechselwirkungen. Man erinnere sich an die Phasenverschiebung, welche sich beim Messprozess einstellt.

¹⁷⁵ de.wikipedia.org/wiki/Spin-Echo

Diese Diskussion hat mit Verschränkungen (im Detail diskutiert im nächsten Abschnitt) nur am Rande zu tun. Die Relaxationen involvieren eine Vernachlässigung der Verschränkungen, das Zerfließen des Pulses aufgrund der verschiedenen Larmor-Frequenzen aber nicht. Deshalb diskutieren wir das Hahn'sche Echo separat von der von-Neumann-Entropie.

17.7 Von-Neumann-Entropie, Relevanz-Konzepte in der Quantenmechanik

Nach dem die Dichtematrix eingeführt ist, kommen wir zurück zur Entropie. Die *von-Neumann-Entropie* ist definiert als

Glg. 17.25

$$S_{vN} = -k_B \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$$

Mit $\ln \hat{\rho}$ ist der Matrix-Logarithmus gemeint. Es gibt eine allgemeine Vorschrift zur Berechnung des Matrix-Logarithmus. Für Diagonal-Matrizen 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. Die Spur einer Matrix ist invariant unter Koordinaten-Transformation. Wenn die Matrix ρ_{mn} Diagonalform hat, kann man Glg. 17.25 ausdrücken als

Glg. 17.26

$$S_{vN} = -k_B \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn}$$

Beachten Sie die Ähnlichkeit mit Glg. 17.2. Wenn eine Dichtematrix diagonal ist, kann man ihr einfach ansehen, ob sie einen reinen Zustand beschreibt oder nicht. Der Zustand ist rein, wenn die Diagonal-Elemente nur die Werte 0 oder 1 annehmen. Für einen reinen Zustand ist die von-Neumann-Entropie null.

Es zeigt sich nun, dass die von-Neumann-Entropie zeitlich invariant ist,¹⁷⁶ genauso wie die H-Funktion aus Abschnitt 17.3. Auch in der QM steigt die Entropie genau dann an, wenn ein coarse-graining vorgenommen wird. Das coarse-graining in der QM läuft aber anders ab, als in der klassischen Mechanik. Zunächst muss man sich ja in der Beschreibung der Systeme stets auf einen endlichen Satz von Basis-Funktionen beschränken. Diese spannen einen Unterraum des Hilbert-Raums auf. Wenn man ein System zum Zeitpunkt $t = 0$ so präpariert, dass es durch die Entwicklung in diesem Unterraum perfekt beschrieben wird, wird dieses System einige Zeit später durch die Entwicklung in dieser Basis nicht mehr vollständig beschrieben sein. Ein Teil der Wirklichkeit „verschwindet“ in dem Teil des Hilbert-Raums, der nicht von der endlichen Basis erfasst wird. Wenn man diese Wirklichkeit erneut nach den Basis-Funktionen entwickelt, nimmt man ein coarse-graining vor. In gewisser Weise entspricht der oben beschriebene coarse-graining Prozess der endlichen Messgenauigkeit bezüglich Ort und Impuls in der klassischen Mechanik. Man beschränkt sich auf einen endlichen Basis-Satz, statt sich auf endliche Messgenauigkeit in Ort und Impuls zu beschränken.

Interessanter und wichtiger ist aber ein weiterer coarse-graining Prozess, welcher in der Vernachlässigung von *Verschränkungen* zwischen verschiedenen Partikeln besteht. Dieses Form des coarse-graining gibt es nur in der QM. Betrachte ein Paar von Spins. Für ein solches Paar von Spins wird die Dichtematrix eine 4×4 -Matrix, die man sich als eine 2×2 Matrix von 2×2 Matrizen denken darf. Die Dichtematrix zum $|\uparrow\downarrow\rangle$ -Zustand ist:

¹⁷⁶ Ein Beweis findet sich in Schwabl: Statistical Mechanics, S. 494 (auf dem Netz sichtbar).

$$\hat{\rho}(|\uparrow\downarrow\rangle) = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

Die äußere Matrix (zu Teilchen 1, \uparrow) hat nur einen Eintrag oben links (vgl. Glg. 17.20); die innere Matrix (zu Teilchen 2, \downarrow) hat nur einen Eintrag unten rechts. Die allgemeine Formel zur Berechnung der Dichte Matrix lautet:

$$\rho_{m n m' n'} = \langle c_{m n} c_{m' n'} \rangle$$

Die äußeren Matrizen haben hier die Indizes n und m , die inneren die Indizes n' und m' . Glg. 17.28 beschreibt eine 4×4 -Matrix einer etwas eigentümlichen (aber hier günstigen) Notation. Alle Einträge berechnen sich aus den Produkten aus der einzelnen Koeffizienten ($c_{1\uparrow} = 1$, $c_{1\downarrow} = 0$, $c_{2\uparrow} = 0$, $c_{2\downarrow} = 1$). Die Elemente der inneren Matrizes werden dabei alle mit denselben Koeffizienten von Teilchen 1 berechnet (z.B. mit $c_{1\uparrow} = 1$ für die Teilmatrix links oben). Die Dichtematrix zum $|\downarrow\uparrow\rangle$ -Zustand wird zu

$$\hat{\rho}(|\downarrow\uparrow\rangle) = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

Die Zustände $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ sind sogenannte „direkte Produkte“. Die Entropie ist gemäß Glg. 17.26 ist null. Diese direkten Produkte sind also reine Zustände.

Die Zustände im Produktraum müssen aber nicht direkte Produkte sein. Der sogenannte Singulett-Zustand $(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/2^{1/2}$ (Abschnitt 15.1) 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

$$\hat{\rho}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{\uparrow\uparrow} \cdot c_{\uparrow\uparrow} & c_{\uparrow\uparrow} \cdot c_{\uparrow\downarrow} \\ c_{\uparrow\downarrow} \cdot c_{\uparrow\uparrow} & c_{\uparrow\downarrow} \cdot c_{\uparrow\downarrow} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} c_{\uparrow\uparrow} \cdot c_{\downarrow\uparrow} & c_{\uparrow\uparrow} \cdot c_{\downarrow\downarrow} \\ c_{\uparrow\downarrow} \cdot c_{\downarrow\uparrow} & c_{\uparrow\downarrow} \cdot c_{\downarrow\downarrow} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} c_{\downarrow\uparrow} \cdot c_{\uparrow\uparrow} & c_{\downarrow\uparrow} \cdot c_{\uparrow\downarrow} \\ c_{\downarrow\downarrow} \cdot c_{\uparrow\uparrow} & c_{\downarrow\downarrow} \cdot c_{\uparrow\downarrow} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} c_{\downarrow\uparrow} \cdot c_{\downarrow\uparrow} & c_{\downarrow\uparrow} \cdot c_{\downarrow\downarrow} \\ c_{\downarrow\downarrow} \cdot c_{\downarrow\uparrow} & c_{\downarrow\downarrow} \cdot c_{\downarrow\downarrow} \end{bmatrix} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

Wichtig ist nun, dass auch diese Matrix nur die Eigenwerte 0 oder 1 hat. Sie dazu Glg. 17.19. Auch ein Ensemble von Singulett-Zuständen gemäß Glg. 17.30 ist also rein. Beachten Sie, dass man die Dichte Matrix 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 den einen der beiden Spins interessiert. Für diesen einen Spin ist die Dichtematrix eine 2×2 Matrix. Man spricht von einer reduzierten Dichtematrix. Ohne Beweis berichten wir, dass man zu dieser reduzierten Dichtematrix gelangt, indem man die inneren Matrizen durch ihre Spuren ersetzt (vergleiche Glg. 17.13). Wenn wir uns nur für den Spin von Teilchen 1 interessieren, erhalten wir:

Glg. 17.31

$$\text{Tr}_2 \left(\hat{\rho} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \right) \right) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

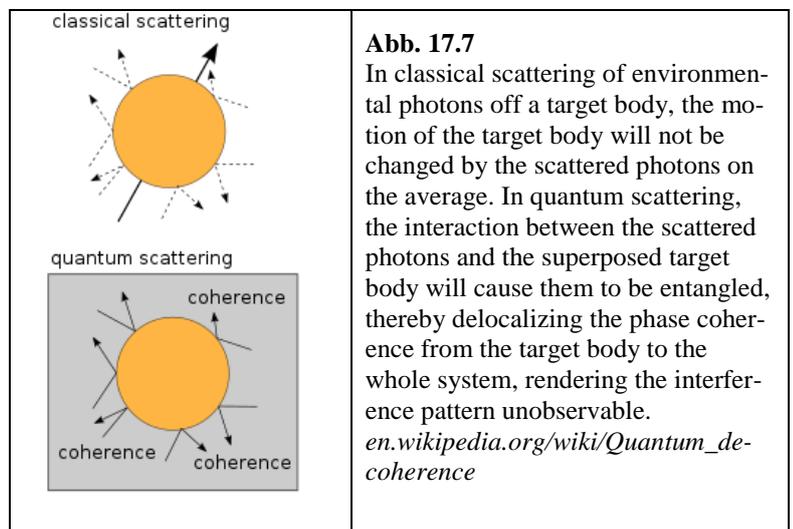
Tr_2 bezeichnet hier die Spurbildung in der Untermatrix (mit Index 2).

Unter bestimmten Bedingungen repräsentiert die reduzierte Dichtematrix einen gemischten Zustand auch dann, wenn die volle Dichtematrix aus einem reinen Zustand hervorging. Das ist dann der Fall, wenn sogenannte „verschränkte“ Zustände zur Dichtematrix beitragen. Die Spurbildung über System 2 ist ein coarse-graining Prozess ähnlich der Parzellierung des Phasenraums in Abb. 17.2 rechts. Hier ignorieren wir aber nicht eine kleinräumige Variabilität der Wahrscheinlichkeitsdichte, sondern eine mögliche Verschränkung von Teilchen 1 mit Teilchen 2. Dieses coarse-graining ist die wesentliche Quelle für die probabilistische Natur der quantenmechanischen Messung.

Wir drücken diesen Sachverhalt nochmals in Prosa aus. Es handelt sich beim Singulett-Zustand um eine kohärente Superposition von $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$. Die Frage, ob das System im $|\uparrow\downarrow\rangle$ -Zustand oder im $|\downarrow\uparrow\rangle$ -Zustand sei, ist damit *nicht* erlaubt. Sobald wir uns aber für Teilchen 2 nicht mehr interessieren, *ist* die Frage, ob Teilchen 1 im $|\uparrow\rangle$ -Zustand oder im $|\downarrow\rangle$ -Zustand sei, erlaubt. Wer das merkwürdig findet, ist in guter Gesellschaft. Es ist merkwürdig, aber nicht rätselhaft in dem Sinne, dass es zu Paradoxien führen würde.

Einige abschließende Randbemerkungen:

- Grundsätzlich können „Messungen“ auch subtile Quantenkorrelationen zutage fördern und zu einem robusten Sachverhalt im Sinne der Dekohärenz machen. Wenn es anders wäre, könnte man Quantenkorrelationen nicht experimentell erforschen. Das geschieht aber selten. Die natürlich ablaufenden Dekohärenzprozesse vermessen viel öfter den Ort und den Impuls eines einzelnen Teilchens als subtilen Quantenkorrelationen. Etwas technischer ausgedrückt: Messungen lassen Quantensysteme bevorzugt in bestimmte Zustände hinein kollabieren.



Diese Zustände sind die „preferred basis“. Diese Zustände sind oft lokal.

- Sowohl in Quantenchemie als auch in der Analyse des Messprozesse befasst man sich mit Mehr-Teilchen-Systemen. Im Unterschied zur Quantenchemie hat man es bei Messungen mit *offenen* Quantensystemen zu tun. Es gibt eine Umgebung, deren umfassende und detaillierte Beschreibung nicht in Reichweite ist. Die Unterscheidung zwischen System und Umgebung kennt man aus der klassischen Thermodynamik. Dort gibt es aber keine Verschränkungen.
- Das, was in Abb. 17.3 unten links grau überdeckt ist, sind in der quantenmechanischen „Messung“ die „anderen Freiheitsgrade“ des „Apparats“ (alle Parameter des Apparats außer dem Zeiger). Wenn man die Augen vor diesen anderen Eigenschaften des Apparats verschließt, steigt bei einer Messung (oft) die Entropie des untersuchten Ensembles (Abb. 17.5).
- Die Dekohärenz bei Wechselwirkungen wird in Abb. 17.7 nochmals vertieft.
- Quantenverschränkungen gelten bisweilen als *die* zentrale Besonderheit der QM. Sie definieren „quantumness“.
- Wenn (aus guten Gründen) bestimmte Quantenkorrelationen vernachlässigt werden, steigt die Entropie. Es darf dabei nicht übersehen werden, dass die Fähigkeit zu vergessen eine wesentliche Eigenschaft aller komplexen Systeme ist. Wenn eine Information kopiert wird, dann muss der Datenträger seinen vormaligen Zustand vergessen. Das Relevanz-Konzept, welches sich aus der Vernachlässigung der Quantenkorrelationen ergibt, erzeugt eine Teil-Menge der Realität, die komplexe Systeme hervorbringen kann. (In der statistischen Mechanik spielt die Vernachlässigung von mikroskopischen Gegebenheiten eine ähnliche Rolle.)
Ein quantenmechanischer Apparat, der nur reine Zustände ineinander transformiert, kann keine Information kopieren. Dies ist der Inhalt des „no-cloning theorem“.¹⁷⁷ Dieses Theorem spielt eine große Rolle

¹⁷⁷ Das no-cloning Theorem steht in einem Zusammenhang zur Logik und zum Denken (https://en.wikipedia.org/wiki/No-cloning_theorem). „Denken“ impliziert, dass raumzeitliche Strukturen im Gehirn robust werden im dem Sinne, dass sie als Erinnerung abgerufen werden können. Denken ist ohne ein Kopieren von Information nicht vorstellbar. Offensichtlich ist Kommunikation zwischen denkenden Subjekten noch weniger vorstellbar, aber selbst in einem einzelnen denkenden Subjekt ist ein logisches Schlussfolgern nur mit abrufbaren Erfahrungen möglich. Denken ist deshalb zwingend an den Messprozess gebunden. Denken kann nur stattfinden, wenn die Wirklichkeit zerfällt in einen relevanten und einen irrelevanten Teil. Der irrelevante Teil enthält die Quantenkorrelationen. Für makroskopische Objekte enthält der irrelevante Teil weiterhin die mikroskopische Information über Orte und Positionen aller Moleküle. Der relevante Teil enthält dann nur die makroskopische Parameter. Dieses letztere Relevanz-Konzept ist aber für das obige Argument nicht zwingend. Man kann sich molekulare Roboter vorstellen, die eine algorithmische Steuerung enthalten. Diese Roboter müssen aber ständig Messprozesse ablaufen lassen. Sie müssen ständig die Quantenkorrelationen ignorieren und mit den Ergebnissen der Messprozesse weiterarbeiten.

Algorithmen („Denken“) erfordern Dekohärenz. Auch logische Operationen sind im Kern Algorithmen. Eine naive Interpretation der Quantenmechanik (eine Interpretation der Quantenmechanik, welche die quantenmechanische Interpretation des Messprozesse ignoriert) stellt bisweilen die Logik in Frage. Manche Autoren haben postuliert, dass die Entdeckung der Quantenmechanik ein Fortschritt sei und dass man im Nachgang zu diesem Fortschritt eine neue, andere Logik entwickeln müsse. Diese Logik heißt bisweilen „holistisch“ in dem Sinne, dass ein „Ganzes“ erfahren und interpretiert wird. Der Name ist nicht schlecht gewählt, denn wenn man Dekohärenz vermeidet, behält man stets das Ganze im Blick. Man lässt die Welt nicht zerfallen in relevante und irrelevante Teile.

„Ganzheitliche Logik“ klingt attraktiv und man ist motiviert weiterzulesen. Dann wird man frustriert, denn die Diskussion gleitet ab ins Esoterische. Das liegt in der Natur der Sache (eine Meinung). Die Texte enthalten keinerlei „neue Logik“. Sie lösen sich von der klassischen Logik, aber dafür braucht es keine Quantenmechanik. Auch Bhagwan hat sich von der Logik gelöst (eine Meinung). Ohne Messprozesse gibt es keine Algorithmen. Was diese Leute propagieren, sind fehlerhafte Algorithmen (noch eine Meinung).

Achtung: Es gibt eine sogenannte „lineare Logik“. Dies ist eine sehr bescheidene Variante der Logik, die mit Esoterik nichts zu tun hat und die sich mit der Entwicklung von Quantensystemen befasst. Diese Logik enthält insbesondere

für Quantencomputer. Quantencomputer führen viele Rechnungen gleichzeitig durch. Es ist aber unmöglich, alle Rechenergebnisse auf einem makroskopischen Datenträger abzulegen. In dem Moment, in dem man das Ergebnis der ersten Rechnung speichert, stört man die anderen Rechenergebnisse.

- Man könnte mit gutem Grund der Meinung sein, „besonders“ sei nicht die QM sondern im Gegenteil die klassische Mechanik. In dem Maße, in dem die Verschränkungen durch Dekohärenz verloren gehen, entsteht ein neues, besonderes Regelwerk, eben die klassische Mechanik. Es handelt sich um einen Vorgang der *Emergenz*. Andere Beispiele für Emergenz sind die Chemie (die auf der Physik aufbaut, ohne in ihr enthalten zu sein), das Bewusstsein (welches auf neurologischen Prozessen basiert), und die künstliche Intelligenz (welche auf artifiziellen neuronalen Netzen fußt – und damit auf Algorithmen, welche von konventionellen Computern ausgeführt werden).

In klassischen Systemen gibt es – im Unterschied zur QM – die Möglichkeit des Vergessens. Das Vergessen ist konstitutiv für komplexe Systeme.

Merke

- Ein wesentlicher coarse-graining Prozess in der QM, welcher die Entropie ansteigen lässt, besteht in der Vernachlässigung der Verschränkung zwischen Partikeln. Der verschränkte Zustand ist rein; der Zustand der nicht-verschränkten Einzelpartikel, wie er sich aus der reduzierten Dichtematrix ergibt, ist jedoch gemischt.

nicht die „Schlussregel“. Letztere besagt das Folgende: Wenn erstens aus einem Sachverhalt A ein Sachverhalt B folgt und wenn zweitens der Sachverhalt A zutrifft, dann trifft auch der Sachverhalt B zu. Ein Beispiel: Gelte erstens: „Wer nicht am Tatort war, kann nicht der Mörder sein.“ Gelte zweitens: „Der Gärtner war nicht am Tatort.“ Es folgt gemäß der Schlussregel: „Der Gärtner war nicht der Mörder“. Wenn man sich auf die lineare Logik beschränkt, hat der Gärtner Anlass zur Sorge.

18 Anhänge

18.1 Abschätzung der elektronischen Polarisierbarkeit aus dem Bohr-Modell

Das Bohr-Modell kann die Größenordnung der elektronischen Polarisierbarkeit erklären. In Abschnitt 18.2 wird ausgehend vom Bohr-Modell erklärt, warum magnetische Effekte in der Chemie meist schwächer sind als elektrische Effekte.

Die elektronische Polarisierbarkeit geht über die korrelierten Quantenfluktuationen des Dipolmoments („Londonsche Dispersions-Wechselwirkung“) und die dipole-induced-dipole-interaction („Debye-Wechselwirkung“) in die van-der-Waals-Kraft ein. Man kann sie über den Brechungsindex experimentell bestimmen.¹⁷⁸ 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, ist $3/(n^2+1) \approx 1$ und man diese beiden Faktoren vernachlässigen. Woher sie kommen, braucht hier nicht zu interessieren. Je höher der Brechungsindex (je höher n^2-1), desto höher die Molrefraktion. Der Ausdruck oben ist die linke Seite der sogenannten Lorentz-Lorenz-Gleichung

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

Glg. 18.1

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. 18.1 verstehen.

Betrachte ein Atom mit einem Elektron, welches im Abstand r um den Kern kreist. Die Rotationsachse sei z und das elektrische Feld wirke ebenfalls entlang der z -Richtung. Bedingt durch das Feld kreist das Elektron in einer Höhe Δz oberhalb des Kerns. Δz sei viel kleiner als r . Wir benutzen das Kräfte-Gleichgewicht. Die äußere Kraft entlang der z -Richtung ist

Glg. 18.2

$$F_{z,ext} = q \cdot E$$

Die innere Kraft folgt aus der Coulomb-Wechselwirkung als

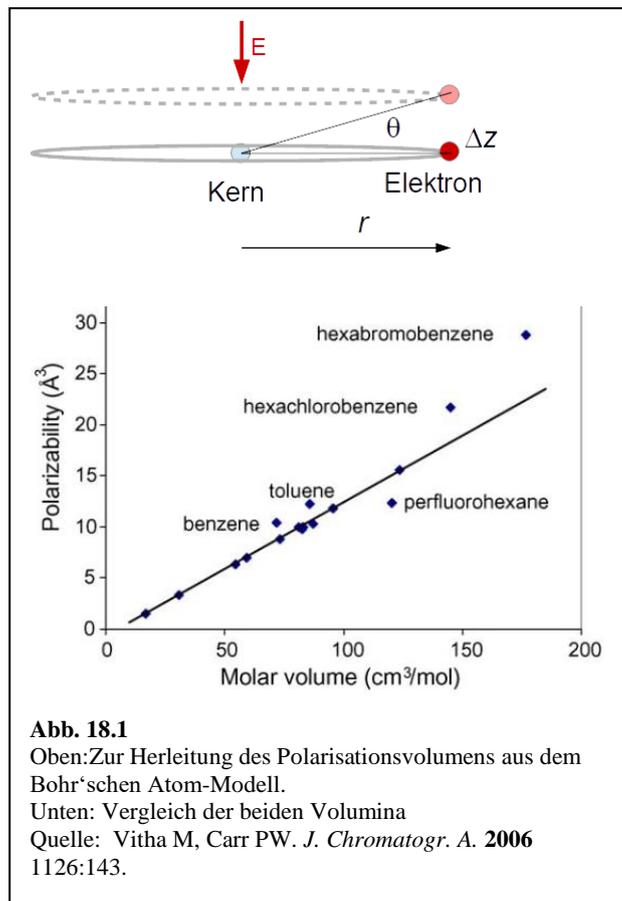


Abb. 18.1

Oben: Zur Herleitung des Polarisationsvolumens aus dem Bohr'schen Atom-Modell.

Unten: Vergleich der beiden Volumina

Quelle: Vitha M, Carr PW. *J. Chromatogr. A.* 2006 1126:143.

¹⁷⁸ Den Brechungsindex bestimmt man bei einer bestimmten Frequenz, während zur Londonschen Dispersions-Wechselwirkung viele Frequenzen beitragen. Der Formalismus, der die Verbindung zwischen diesen beiden Phänomenen herstellt, führt den Namen Lifshitz-Theorie.

Glg. 18.3

$$F_{z,int} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \sin(\theta)$$

Der Winkel θ unterliegt der Relation $\tan(\theta) = \Delta z/r$. Wegen $\Delta z \ll r$ gilt $\sin\theta \approx \tan(\theta) \approx \Delta z/r$ und die innere Kraft wird zu

Glg. 18.4

$$F_{z,int} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{\Delta z}{r}$$

Auflösen nach Δz ergibt:

Glg. 18.5

$$\Delta z = -F_{z,int} \frac{4\pi\epsilon_0 r^3}{q^2}$$

Aus dem Kräfte-Gleichgewicht ($F_{z,ext} = -F_{z,int}$) folgt:

Glg. 18.6

$$\Delta z = qE \frac{4\pi\epsilon_0 r^3}{q^2}$$

Die elektronische Polarisierbarkeit ist in etwa

Glg. 18.7

$$\alpha_{el} \approx \frac{q\Delta z}{E} = 4\pi\epsilon_0 r^3$$

Wenn man α durch $4\pi\epsilon_0$ teilt, erhält man r^3 , also einen Wert in der Größenordnung des Molekülvolumens.

Achtung: Das „Polarisationsvolumen“ (ein Volumen pro Mol) ist definiert als $N_A\alpha/(3\epsilon_0)$. Diese Definition wird von der Lorenz-Lorentz-Gleichung motiviert, letztere gegeben als

Glg. 18.8

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \bar{V} \approx N_A \frac{\alpha}{3\epsilon_0}$$

\bar{V} ist das Molvolumen. Das Polarisationsvolumen ist oft etwas kleiner als das Molvolumen.

Merke:

- Die elektronische Polarisierbarkeit geteilt durch $4\pi\epsilon_0$ hat die Dimension eines Volumens und entspricht in etwa dem Volumen des Moleküls.

18.2 Vergleich der Stärke von elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen

Wir beschränken uns auf Dia- und Paramagnetismus (zum Ferromagnetismus s. Abschnitt 9). Wir wählen zur Demonstration die Energie von zwei Dipolen (elektrisch oder magnetisch) im Abstand r . Es gelten die Relationen

$$E_{dip,el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_{el}^2}{r^3} f(\theta_1, \theta_2, \phi)$$

$$E_{dip,mag} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_{mag}^2}{r^3} f(\theta_1, \theta_2, \phi)$$

f ist eine Funktion der Winkel, die hier zu nicht interessieren braucht. Sie wird sich bei der Quotientenbildung weiter unten wegekürzen. μ_0 ist magnetische Permeabilität des Vakuums. Eine typische Größe für einen elektrischen Dipol ist ea_0 mit e der Elementar-Ladung und a_0 dem Bohr-Radius. Eine typische Größe für einen magnetischen Dipol ist $eva_0/2$ mit v der Geschwindigkeit des Elektrons gemäß dem Bohr-Modell (Glg. 8.53). Die letztere Relation erklärt sich aus der Definition des magnetischen Dipolmoments als „Strom \times Fläche“ mit dem Strom gegeben als $e/T = ev/(2\pi a_0)$ und der Fläche gegeben als πa_0^2 .

Für den Quotienten der Wechselwirkungen findet man

$$\frac{E_{dip,mag}}{E_{dip,el}} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{v^2}{4}$$

Das Produkt $\mu_0 \epsilon_0$ ist identisch mit $1/c^2$ (c die Lichtgeschwindigkeit). Es ergibt sich

$$\frac{E_{dip,mag}}{E_{dip,el}} \approx \frac{1}{4} \frac{v^2}{c^2}$$

Wegen $v/c \approx \alpha \ll 1$ ist dieser Quotient viel kleiner als eins.

Ein ähnliches Argument gibt es auch für die Wechselwirkung zwischen oszillierenden (elektrischen oder magnetischen) Dipolen und Licht. Beide Dipole strahlen Wellen ab. Beide Dipole können durch elektromagnetische Wellen zur Schwingung angeregt werden. Die Effizienz dieser Kopplung ist aber für elektrische Dipole größer als für magnetische Dipole. Deshalb werden bei der Besprechung der Auswahlregeln stets elektrische Dipol-Übergänge betrachtet. Achtung: Die NMR macht sich magnetische Dipol-Übergänge zunutze. Diese *gibt* es. Weil die magnetische Kopplung schwach ist, ist die NMR relativ unempfindlich.

Magnetische Effekte gibt es auch in der Atomphysik. Das bekannteste Beispiel ist die Aufspaltung der Natrium-D-Linie (Abschnitt 11), verbunden mit dem Namen „Feinstruktur“. Die Elektronen-Spins tragen ein magnetisches Dipolmoment. Gleichzeitig bilden die um den Kern rotierenden Elektronen einen Kreisstrom, welcher ebenfalls ein Dipolmoment erzeugt. Im Rahmen der „Spin-Bahn-Kopplung“ kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen diesen beiden Magneten. Sie können parallel oder antiparallel zueinander stehen; resultierend in einer Aufspaltung der Natrium-D-Linie. Arnold Sommerfeld fand bei der theoretischen Beschreibung der Feinstruktur einen Faktor $e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c)$ und gab ihm den Namen „Feinstruktur-Konstante“.

Merke:

– Magnetische Effekte sind in der Chemie schwächer als elektrische Effekte.

18.3 Formale Behandlung des Hilbert-Raums

Die formalen Grundlagen der Quantenmechanik sind von einer bestechenden Ästhetik, aber diese Schönheit kann nur genießen, wer etwas in der Vektor-Rechnung zuhause ist. Die folgende Darstellung ist etwas lax. Die konsequente Behandlung findet sich in den Lehrbüchern.

18.3.1 Vektorräume, Koordinaten, lineare Operatoren als Matrizen

Wir setzen Vektoren im Allgemeinen als bekannt voraus. Im Ortsraum (dem klassischen Beispiel für einen Vektor-Raum) gibt es ein „inneres Produkt“, auch „Skalar-Produkt“ genannt (im englischen auch: „dot-product“). Das Skalarprodukt zweier Vektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} ist eine Zahl (ein „Skalar“), gegeben als

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} = |\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \cos \theta \quad \text{Glg. 18.12}$$

$|\mathbf{a}|$ und $|\mathbf{b}|$ sind die Längen der Vektoren; θ ist der eingeschlossene Winkel. Die Länge eines Vektors ist gegeben als

Glg. 18.13

$$|\mathbf{a}| = \sqrt{\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}}$$

Zwei Vektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} heißen *orthogonal*, wenn ihr Skalarprodukt null ergibt.

Man wählt in einem Vektor-Raum (sei er zweidimensional) gerne eine „Orthonormal-Basis“ $\{\bar{\mathbf{x}}_1, \bar{\mathbf{x}}_2\}$ aus Einheitsvektoren, welche senkrecht aufeinander stehen. Dann gilt

Glg. 18.14

$$\langle \bar{\mathbf{x}}_i | \bar{\mathbf{x}}_j \rangle = \delta_{ij}$$

δ_{ij} ist das „Kronecker- δ “ ($\delta_{ij} = 1$ falls $i = j$, $\delta_{ij} = 0$ sonst). Für die Wahl der Basis gibt es mehrere Möglichkeiten. Oft passt man die Basis dem Problem an. Wenn die Ebene, für die man sich interessiert, ein Blatt Papier ist, wählt man die Basisvektoren parallel zu den Kanten des Papiers. Das muss man nicht tun, aber es ist günstig.

Wenn eine Basis gewählt ist, kann man jeden Vektor \mathbf{a} schreiben als

Glg. 18.15

$$\mathbf{a} = a_1 \bar{\mathbf{x}}_1 + a_2 \bar{\mathbf{x}}_2$$

Die Zahlen a_1 und a_2 sind die *Koordinaten* des Vektors. Die Koordinaten errechnen sich als

Glg. 18.16

$$a_1 = \mathbf{a} \cdot \bar{\mathbf{x}}_1, \quad a_2 = \mathbf{a} \cdot \bar{\mathbf{x}}_2$$

Jedem Vektor sind ein-eindeutig seine Koordinaten zugeordnet. Alles, was es über Vektoren zu sagen gibt, kann man auch anhand der Koordinaten formulieren. Das innere Produkt ist gegeben als

Glg. 18.17

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum_i a_i b_i$$

In Vektor-Räumen wirken bisweilen „lineare Operatoren“. Beispiele sind die Drehungen, die Streckungen, und die Kombinationen aus beiden. Ein Operator \mathcal{A} ist eine Vorschrift, aus Vektoren andere Vektoren zu erzeugen. Wir interessieren uns nur für lineare Operatoren (bezeichnet mit einem Dach). Für diese gilt

$$\hat{A}\mathbf{a} = a_1\hat{A}\bar{\mathbf{x}}_1 + a_2\hat{A}\bar{\mathbf{x}}_2$$

Glg. 18.18

Wegen der Linearität ist ein Operator vollständig durch seine Wirkung auf die Basis- Vektoren beschrieben. Man schreibt

Glg. 18.19

$$\hat{A}\bar{\mathbf{x}} = A_{11}\bar{\mathbf{x}}_1 + A_{12}\bar{\mathbf{x}}_2$$

$$\hat{A}\bar{\mathbf{y}} = A_{21}\bar{\mathbf{x}}_1 + A_{22}\bar{\mathbf{x}}_2$$

oder auch

Glg. 18.20

$$\hat{A}\begin{pmatrix} \bar{\mathbf{x}}_1 \\ \bar{\mathbf{x}}_2 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{x}}_1 \\ \bar{\mathbf{x}}_2 \end{pmatrix}$$

A_{ij} sind die Einträge der zum Operator gehörigen „Matrix“. Die Einträge der Matrix errechnen sich als

Glg. 18.21

$$A_{ij} = \bar{\mathbf{x}}_j \cdot (\hat{A}\bar{\mathbf{x}}_i)$$

Ausgeschrieben lautet Glg. 18.20

Glg. 18.22

$$\hat{A}\bar{\mathbf{x}}_i = \sum_j A_{ij}\bar{\mathbf{x}}_j$$

Man merkt sich diese Matrix-Multiplikation auch als „Zeile \times Spalte“.

Unter den Operatoren spielen die Streckungen eine besondere Rolle. Die Analoga von Streckungen sind in der QM wichtig, weil jede Messung einem solchen Operator entspricht. Falls ein Operator \mathcal{A} eine Streckung beschreibt, gilt für alle Paare von Vektoren \mathbf{x} und \mathbf{y} die Relation

Glg. 18.23

$$\mathbf{y} \cdot \hat{A}\mathbf{x} = \hat{A}\mathbf{y} \cdot \mathbf{x}$$

Man sagt auch, der Operator sei „selbstadjungiert“. Die zugehörige Matrix ist dann symmetrisch:

Glg. 18.24

$$A_{ij} = A_{ji}$$

Der Beweis von Glg. 18.24 benötigt etwas lineare Algebra. Wir lassen ihn aus.

Für alle Streckungen gibt es eine Orthonormal-Basis, welche aus der Matrix eine Diagonal-Matrix macht. In dieser Basis gilt für Mitglieder der Basis

$$\hat{A}\bar{x}_i = A_{ii}\bar{x}_i$$

A_{ii} heißt auch *Eigenwert*. \bar{x}_i ist *Eigenvektor*.

18.3.2 Die Wellenfunktionen als Vektorraum

Wellenfunktionen kann man zueinander addieren ($\psi_3 = \psi_1 + \psi_2$) und man kann sie mit einem Skalar multiplizieren ($\psi_2 = \alpha \psi_1$).¹⁷⁹ Deshalb bilden die Wellenfunktionen einen Vektorraum. Anders als der Ortsraum ist der Vektorraum der Funktionen unendlich-dimensional. Zunächst stehen die unendlich vielen Dimensionen den vektoriellen Eigenschaften der Wellenfunktion in keiner Weise entgegen. Außerdem wird man aber die konkrete Rechnungen stets mit endlich vielen Dimensionen durchführen und dabei immer noch approximative Ergebnisse erzielen. Von daher braucht man sich über die unendlich vielen Dimensionen nicht allzu viele Gedanken machen.

Man hat es bei der Beschreibung von Orbitalen häufig mit Funktionen zu tun, für die es keine analytischen Ausdrücke gibt. Ein analytischer Ausdruck wäre $\sin(kx)$ oder $\exp(-x^2/(4\sigma^2))$, aber für die meisten Orbitale existieren solche Ausdrücke wie gesagt nicht, und man muss die Funktion durch Angabe möglichst weniger numerischer Parameter möglichst gut beschreiben. Man beschreibt dazu die betreffende Funktion als eine gewichtete Summe von anderen, gut bekannten Funktionen. Das kennt man z.B. aus der Polynomreihe. Man könnte schreiben

Glg. 18.26

$$f(x) \approx f_0 + f_1 x + f_2 x^2$$

Eine solche „Reihenentwicklung“ könnte auch nach den Funktionen $\sin(nx)$ und $\cos(nx)$ mit n einer ganzen Zahl stattfinden. Diese letztere Entwicklung führt den Namen Fourier-Entwicklung. Bei der Wahl der Funktionen, nach denen man die Orbital-Funktionen entwickelt, ist man in gewissen Grenzen frei. Man fasst nun die Funktion 1, x , und x^2 (oder andere Funktionen, nach denen entwickelt wird) als „Basis-Vektoren“ auf und bringt den Vektor-Raum Formalismus zu Anwendung.

Im Vektorraum der Wellenfunktionen ist das innere Produkt definiert als

Glg. 18.27

$$\int \psi_1^* \psi_2 d^3 r$$

Dieser Vektorraum mit innerem Produkt führt den Namen Hilbert-Raum¹⁸⁰ Im Hilbert-Raum schreibt man das innere Produkt nicht mit dem Punkt ($\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$), sondern verwendet die *Bra-Ket Notation* (abgeleitet von „bracket“ für Klammer). Eine Wellenfunktion heißt $|\psi\rangle$ und wird Ket-Vektor genannt. Die Bra-Ket Notation wird später auch auf Spins angewandt werden. Ein Spin-Zustand wird dann als $|\uparrow\rangle$ oder $|\downarrow\rangle$ bezeichnet. Oft werden zwischen „|“ und „>“ nur die Quantenzahlen angegeben ($|12\rangle$ statt $|\psi_{12}\rangle$). Multiplikation von links mit ψ^* und nachfolgende Integration wird als $\langle\psi|$ notiert. $\langle\psi|$ ist ein „Bra-Vektor“. Die Bra-Vektoren sind nicht Funktionen, sondern „Funktionale“, also lineare Abbildungen vom Raum der Funktionen in den Körper der komplexen Zahlen. Die Funktionale lassen sich genauso addieren und mit Skalaren multiplizieren wie

¹⁷⁹ Hier wurde die Normierung unterschlagen. Weiterhin: Man verwechsle die Skalarmultiplikation nicht mit dem Skalarprodukt im Sinne von Glg. 18.12 und Glg. 18.27.

¹⁸⁰ Genaugenommen ist es ein Prä-Hilbert-Raum. Der Hilbert-Raum muss „abgeschlossen“ sein. Damit ist gemeint, dass für jede konvergierende Folge von Funktionen auch die Grenzfunktion in dem betreffenden Vektor-Raum liegt.

die Funktionen selber auch. Man bezeichnet den Raum der Bra-Vektoren bisweilen auch als den dualen Vektor-Raum. In Bra-Ket Notation wird das innere Produkt geschrieben als

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \psi_2 d^3 r \quad \text{Glg. 18.28}$$

Wenn man ψ_1 und ψ_2 vertauscht, wird das innere Produkt in sein komplex Konjugiertes überführt:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle^* \quad \text{Glg. 18.29}$$

Zwei Wellenfunktionen heißen *orthogonal* zueinander, wenn das innere Produkt null ist. Übungsaufgabe: Zeigen Sie, dass die Funktionen zu $n = 1$ und $n = 2$ in Gleichung Glg. 4.30 orthogonal zueinander sind. Integrieren Sie von 0 bis L .

Die Norm einer Wellenfunktion (die Länge eines Vektors im Hilbert Raum) ist die Wurzel des inneren Produkt der Wellenfunktion mit sich selbst:

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle} = \sqrt{\int \psi^* \psi d^3 r} = \sqrt{\int |\psi|^2 d^3 r} \quad \text{Glg. 18.30}$$

Die Wellenfunktionen der QM sind auf eins normiert. Vektoren im Hilbert-Raum können aber im Allgemeinen durchaus nicht-normiert sein. Schreiben sie nicht $|\psi|$ für die Norm. Das könnte mit dem Betrag der Wellenfunktion am Ort r verwechselt werden.

Wie in anderen Vektorräumen auch, kann man dem Hilbert-Raum eine Basis geben und damit ein Koordinaten-System definieren. Es ist für viele Rechnungen günstig, wenn die Basisvektoren zueinander orthogonal sind und die Norm 1 haben. Eine solche Basis ist ein *Orthonormalsystem*. Bezeichne die Basis-Funktionen als ϕ_i mit $i = 1, \dots, \infty$. Dann gilt für ein Orthonormalsystem

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \phi_j d^3 r = \delta_{ij} \quad \text{Glg. 18.31}$$

Wenn eine Basis eines Vektor-Raums existiert, kann man jede beliebige Funktion $|\psi\rangle$ nach dieser Basis entwickeln:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |\phi_i\rangle \quad \text{Glg. 18.32}$$

Der Satz der Entwicklungskoeffizienten $\{c_i\}$ bestimmt die Funktion vollständig. Die Entwicklungskoeffizienten entsprechen den Koordinaten eines Vektors im Ortsraum. Die rechte Seite ist eine unendliche Summe (eine Reihe). Die Reihe konvergiert gegen eine wohldefinierte Funktion, nämlich die Wellenfunktion auf der linken Seite. Weil die Reihe konvergiert, kann man die Summation nach einer endlichen Zahl von Summanden abbrechen und ψ mit dieser endlichen Summe approximieren.

Wenn die Basis eine Orthonormal-Basis ist, errechnen sich die Koeffizienten c_i als

$$c_i = \langle \psi | \phi_i \rangle \quad \text{Glg. 18.33}$$

Operatoren sind Rechenregeln, um eine Wellenfunktion in eine andere Wellenfunktion zu überführen. Operatoren werden mit \hat{A} notiert. Zwei Beispiele: Ein multiplikativer Operator multipliziert die Funktion mit einer anderen Funktion. Der Potential-Operator aus der Schrödinger-Gleichung ist ein multiplikativer Operator. Die Differential-Operatoren bilden die Ableitung (oder auch die zweite Ableitung) der betreffenden Funktion. Die Schrödinger-Gleichung enthält mit dem ∇^2 einen Differential-Operator.

Ein Operator heißt linear, wenn er mit der Addition und der Skalarmultiplikation vertauscht, d.h. wenn $\hat{A}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{A}\psi_1 + \hat{A}\psi_2$ und $\hat{A}(\alpha\psi) = \alpha\hat{A}\psi$. Wenn ein Satz von Basisfunktionen existiert und wenn die Wellenfunktionen durch ihre Koordinaten-Tupel dargestellt sind, kann man Operatoren durch *Matrizen* darstellen.

Selbstadjungierte Operatoren genügen für alle Paare von Wellenfunktionen ψ_i und ψ_j der Relation¹⁸¹

Glg. 18.34

$$\langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | \hat{A} | \psi_i \rangle^*$$

Ein Beispiel: Der Impulsoperator ($\hat{p}_x = \hbar/i \partial/\partial x$) ist selbstadjungiert. Zum Beweis benutzt man partielle Integration und $\psi(\pm\infty) = 0$.

Glg. 18.35

$$\begin{aligned} \int \psi_2^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_1 dx &= \frac{\hbar}{i} \psi_2^* \psi_1 \Big|_{-\infty}^{\infty} - \frac{\hbar}{i} \int \frac{\partial}{\partial x} \psi_2^* \psi_1 dx \\ &= \left(\left(-\frac{\hbar}{i} \int \frac{\partial}{\partial x} \psi_2^* \psi_1 dx \right)^* \right)^* = \left(\frac{\hbar}{i} \int \frac{\partial}{\partial x} \psi_2 \psi_1^* dx \right)^* \\ &= \left(\int \psi_1^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_2 dx \right)^* \end{aligned}$$

Die Matrizen zu selbstadjungierten Operatoren sind „hermitisch“. Eine Matrix ist hermitisch, wenn ihre Transponierte identisch zur ihrer komplex Konjugierten ist:

Glg. 18.36

$$A_{ji} = A_{ij}^*$$

Wenn eine Orthonormal-Basis gegeben ist, kann man alle Funktionen durch ihre Entwicklungskoeffizienten nach den Basis-Funktionen (durch die „Koordinaten“) darstellen. Dann wird das innere Produkt zu

Glg. 18.37

$$\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle = \sum_i c_{i,A}^* c_{i,B}$$

Bra- und Ket-Vektoren sind dann Zeilen- und Spalten-Vektoren, die nach den aus der linearen Algebra bekannten Regeln (Zeile \times Spalte) kontrahiert werden.

Es wurde oben betont, dass man eine gewisse Freiheit hat, Basis-Vektoren (also Basis-Funktionen) günstig zu wählen. Wenn ein bestimmter Operator besonders wichtig ist (wie das z.B. für den Hamilton-Operator der Fall ist), dann ist es günstig, wenn die zu diesem Operator gehörige Matrix in der gewählten Basis *Diagonalform* annimmt. Für eine Matrix in Diagonalform sind nur die Diagonal-Elemente ungleich

¹⁸¹ Wir gehen hier über einige technische Details hinweg.

null. Diagonalform vereinfacht alle Rechnungen mit Matrizen ganz enorm. Wenn die Matrix Diagonalform hat und die Diagonal-Elemente A_{ii} heißen, gilt für alle Basis-Funktionen

Glg. 18.38

$$\hat{A}|\phi_i\rangle = A_{ii}|\phi_i\rangle = a_i|\phi_i\rangle$$

Im zweiten Schritt wurde A_{ii} in a_i umbenannt. Glg. 18.38 muss noch etwas genauer betrachtet werden. Wir schreiben sie etwas allgemeiner als

Glg. 18.39

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$$

\hat{A} auf der linken Seite dieser Gleichung ist ein Operator, a auf der rechten Seite ist ein Skalar. Wenn für einen Vektor (eine Funktion, einen Zustand) die Glg. 18.38 gilt, dann handelt es sich um einen *Eigenvektor* (eine *Eigenfunktion*, einen *Eigenzustand*) zum Operator \hat{A} . a ist der *Eigenwert*. Glg. 18.38 ist eine *Eigenwert-Gleichung*. Wenn ein Operator \hat{A} in einer Basis Diagonalform hat, dann besteht die Basis aus Eigenfunktionen zum Operator \hat{A} und die Diagonal-Elemente sind die zugehörigen Eigenwerte.

Der *Spektral-Satz der Funktional-Analyse* besagt, dass es erstens zu jedem selbstadjungierten linearen Operator eine Orthonormal-Basis gibt, welche nur aus Eigenfunktionen besteht, und dass zweitens die Eigenwerte (die Diagonal-Elemente der Matrix in diesem Koordinatensystem) alle reell sind. Man sagt: Die selbstadjungierten Operatoren sind „diagonalisierbar“. Das wirft die Frage auf, wie man aus einer beliebigen Basis heraus diejenige Basis findet, die den Operator diagonalisiert. Anders gesagt: Die Matrix sei hermitisch, aber nicht in Diagonalform: Wie findet man die Eigenvektoren? Das ist ein klassisches Problem der linearen Algebra mit einem genauso klassischen Rezept zu seiner Lösung. Wir führen diese Rechnung in Abschnitt 7 für einen zweidimensionalen Hilbert-Raum vor. Diese Rechnung möchte man nicht täglich von Hand durchführen müssen, aber wirklich schwierig ist sie nicht.

Offensichtlich sind die selbstadjungierten linearen Operatoren besonders gutmütige Operatoren. Noch besser: *Jeder Messgröße (jeder Observablen) entspricht in der QM ein selbstadjungierter linearer Operator*. Eine Messgröße ist z.B. die Energie; der zugehörige Operator ist der Hamilton-Operator (z.B. Glg. 4.22). Eine andere Observable ist der Impuls. Der zugehörige Operator ist der Impulsoperator $\hat{p}_x = \hbar/i \partial/\partial x$. Dies sind nur Beispiele. Es gibt viele weitere Operatoren.

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ist eine Eigenwert-Gleichung wie Glg. 18.38. Sie sei nochmals niedergeschrieben:

Glg. 18.40

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

Wenn Glg. 18.40 gilt, ist $|\psi\rangle$ Eigenzustand zum Hamilton-Operator; $E = \hbar\omega$ ist der zugehörige Eigenwert.

Wir fassen die Ergebnisse zusammen und deuten Konsequenzen für die Computer-Chemie an:

- Die Computer-Chemie (englisch: computational chemistry) lebt ganz weitgehend im Hilbert-Raum. Die Maschinerie baut auf der linearen Algebra auf. Es gibt Unzahlen von großen Matrizen, die in der einen oder anderen Weise algebraisch manipuliert werden.
- Die Eigenfunktionen zum Hamilton-Operator (die Orbitale) spielen eine herausragende Rolle. Wenn die Orbitale eines Moleküls gefunden sind, sind alle nachfolgenden Rechnungen vergleichsweise einfach.

- Ein günstiger Satz von Basis-Funktionen ist von großer praktischer Bedeutung. Die Anzahl der Basis-Funktionen sollte möglichst klein sein und die Entwicklung der Molekülorbitale nach den Basis-Funktionen sollte den wahren Molekülorbitalen möglichst nahe kommen.
- Die Koeffizienten von Zuständen in einer Basis werden durch Integration errechnet. Deshalb müssen die Basis-Funktionen eine analytische Integration zulassen. Numerische Integration wäre zu teuer. Man verwendet meistens Gauß-Funktionen und Abwandlungen von Gauß-Funktionen. Man verwendet sie auch dann, wenn die Basis dann keine Orthonormal-Basis mehr ist. Mit den resultierenden technischen Komplikationen kann man umgehen. (Die Orthogonalität der Basis geht auch aus anderen Gründen verloren.)
- Nochmals zur Erinnerung: Bisher war die Rede von Ein-Teilchen-Wellenfunktionen. Die Computer-Chemie muss sich mit Mehr-Teilchen-Systemen befassen (Abschnitt 15).

Merke

- Die Wellenfunktionen bilden einen Vektorraum, den Hilbert-Raum.
- Der Hilbert-Raum hat ein inneres Produkt, nämlich $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \psi_2 d^3r$
- Wenn eine Funktion *Eigenfunktion* zu einer *Observablen* ist, gilt $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ mit a (einem Skalar) dem *Eigenwert*.
Die selbstadjungierten linearen Operatoren (unter ihnen der Hamilton-Operator) haben einen Satz von zueinander orthogonalen Eigenfunktionen. Die Eigenwerte sind reell.

18.3.3 Der Erste Hauptsatz (Energie-Erhaltung)

Die Definition des Erwartungswertes (Glg. 5.3) zusammen mit der Orthogonalität der Basis-Funktionen erlaubt es uns, die Energie-Erhaltung zu behandeln. Wir holen etwas aus.

Die Energie ist ein neuzeitliches Konzept. Die Römer hatten ein klares Verständnis von Kräften; die Energie als die „Fähigkeit, Arbeit zu leisten,“ kannten sie *nicht*. Insbesondere war ihnen nicht klar, dass die Energie erhalten sein könnte. Wegen der Reibungsverluste ist die Fähigkeit, Arbeit zu leisten, ja in der Tat fast nie erhalten. Der erste Hauptsatz wurde formuliert, nachdem man die spezielle Rolle der Wärme verstanden hatte. Erhalten ist die *Summe* aus der Fähigkeit, Arbeit zu leisten, und der Wärme-Energie.

Auf mikroskopischer Ebene tritt der Unterschied zwischen der Wärme-Energie und der Fähigkeit, Arbeit zu leisten nicht auf.¹⁸² Wenn man sich auf die Mikro-Ebene beschränkt, ist der Beweis der Energie-Erhaltung einfach. Es gilt

Glg. 18.41

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \left\langle \sum_i c_i^* \phi_i \left| \sum_j \hbar \omega_j c_j \phi_j \right. \right\rangle = \\ &= \sum_{ij} c_i^* \hbar \omega_j c_j \phi_i \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_{ij} c_i^* \hbar \omega_j c_j \delta_{ij} = \sum_j \hbar \omega_j |c_j|^2 \end{aligned}$$

Solange also die Frequenzen ω_j zeitlich konstant sind, ist auch der Energie-Erwartungswert konstant. Natürlich gilt das Argument 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. Dann kann sich die Energie verändern, z.B. durch Absorption von Strahlung oder durch inelastische Streuung.

¹⁸² Wärme-Energie ist Energie enthalten in der ungeordneten Bewegung *vieler* Teilchen.

Merke

- Für Systeme, deren Hamilton-Operator nicht explizit Zeit-abhängig ist (deren Hamilton-Operator invariant unter Verschiebung entlang der Zeit-Achse ist), ist die Energie erhalten.

18.3.4 Behandlung des Doppelmulden-Potentials im Vektorraum-Formalismus

Wir arbeiten die Behandlung des Doppelmulden-Potentials im Folgenden so auf, dass sie auf „Atomorbitale“ und „Molekülorbitale“ erweitert werden kann. In der Molekülphysik führt dieses Verfahren den Namen „Linear Combination of Atomic Orbitals“ (LCAO). Wir wählen als Basis des Hilbert-Raums die Funktionen ψ_L und ψ_R und hoffen, dass die Fehler, die sich aus dieser Beschränkung ergeben, klein sind. Fehler könnten sich nicht nur aus der Kleinheit der Basis ergeben, sondern auch dadurch, dass die beiden Funktionen ψ_L und ψ_R nicht strikt orthogonal zueinander sind. Es gibt ein nicht verschwindendes „Überlapp-Integral“ ($S = \int \psi_L \psi_R dx$).

Den Hamilton-Operator approximieren wir durch eine 2×2 Matrix:

Glg. 18.42

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix}$$

„1“ und „2“ entsprechen „Links“ und „Rechts“. Aus Symmetrie-Überlegungen folgt, dass die beiden Diagonal-Elemente und die beiden Nebendiagonal-Elemente gleich groß sein müssen. Wir nennen die Diagonal-Elemente H_D und die Nebendiagonal-Elemente δ .

Glg. 18.43

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} H_D & \delta \\ \delta & H_D \end{bmatrix}$$

Wir rechnen hier H_D und δ nicht explizit aus.¹⁸³ Man kann aber einsehen, dass der Betrag von δ kleiner sein muss als der Betrag von H_D , wenn der Abstand der Potentialmulden hinreichend groß ist. Falls die beiden Potentialtöpfe unendlich weit auseinander liegen, sehen die Wellenfunktionen nur den jeweils eigenen Potentialtopf. Dann sind ψ_1 und ψ_2 Eigenfunktionen zum Hamilton Operator. Der Hamilton-Operator hat dann Diagonalform und δ ist null. Wir wählen nun den Abstand der Potentialtöpfe so, dass die Kopplung zwischen den Potentialtöpfen nicht verschwindet, aber dass sie aber trotzdem klein ist im Sinne von $|\delta| \ll |H_D|$.

Die Eigenwert-Gleichung in Matrix-Form lautet:

Glg. 18.44

$$\begin{bmatrix} H_D & \delta \\ \delta & H_D \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$$

α_1 und α_2 sind die Entwicklungskoeffizienten der Energie-Eigenfunktionen nach den Basis-Funktionen. Achtung: An dieser Stelle könnten α_1 und α_2 grundsätzlich beliebige Werte annehmen (z.B. auch 0.1 und 0.9). Wir hatten oben aus Symmetrie-Gründen nur die symmetrische und die antisymmetrische Lösung betrachtet. Dieses Symmetrie-Argument wird in Glg. 18.44 nicht vorausgesetzt. (Die Symmetrie ist aber in

¹⁸³ Eine ähnliche Rechnung wird in Abschnitt 7.4 vorgeführt.

der Hamilton-Matrix enthalten insofern, als die beiden Diagonal-Elemente und die beiden Nebendiagonal-Elemente gleich groß sind.)

Wir bringen E auf die linke Seite und erhalten

Glg. 18.45

$$\begin{bmatrix} H_D - E & \delta \\ \delta & H_D - E \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = 0$$

Glg. 18.45 ist ein homogenes lineares Gleichungssystem. Mit „homogen“ ist gemeint, dass die rechte Seite null ist (will sagen: dass es keine Terme gibt, welche nicht entweder proportional zu α_1 oder proportional zu α_2 sind). Homogene lineare Gleichungssysteme haben nur dann eine nicht-triviale Lösung (eine Lösung mit $(\alpha_1, \alpha_2) \neq (0, 0)$), wenn die Determinante der Matrix verschwindet. Die Determinante einer 2×2 Matrix ist gegeben als $a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$. Für benutzen hier nicht die allgemeine Formel sondern rechnen direkt. Ausgeschrieben lautet Glg. 18.45 („Zeile \times Spalte“)

Glg. 18.46

$$\begin{aligned} (H_D - E)\alpha_1 + \delta\alpha_2 &= 0 \\ \delta\alpha_1 + (H_D - E)\alpha_2 &= 0 \end{aligned}$$

Wir formen um

Glg. 18.47

$$\begin{aligned} (H_D - E)\alpha_1 &= -\delta\alpha_2 \\ -\delta\alpha_1 &= (H_D - E)\alpha_2 \end{aligned}$$

Wir teilen die obere durch die untere Gleichung

Glg. 18.48

$$\frac{(H_D - E)}{-\delta} = \frac{-\delta}{(H_D - E)}$$

Es ergibt sich

Glg. 18.49

$$(H_D - E)^2 = \delta^2$$

und

Glg. 18.50

$$E_{1,2} = H_D \pm \delta$$

Es gibt also zwei verschiedene Energie-Eigenwerte, deren Differenz 2δ ist. Jetzt müssen wir noch die Energie-Eigenwerte in Glg. 18.44 einsetzen, um die Eigenfunktionen zu ermitteln:

Glg. 18.51

$$\begin{bmatrix} H_D - (H_D \pm \delta) & \delta \\ \delta & H_D - (H_D \pm \delta) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = 0$$

Für den Energie-Eigenwert $H_D + \delta$ folgt $\alpha_1 = \alpha_2$. Dies ist die symmetrische Kombination. Der Eigenwert $H_D + \delta$ führt zur antisymmetrischen Kombination ($\alpha_1 = -\alpha_2$).