

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Duisburg-Essen
Campus Essen

Physikalische Chemie V

Aufbau der Materie

Prof. Dr. Reinhard Zellner

unter Mitarbeit von

Dipl.-Chem. Jan Großmann

Dr. Holger Somnitz

Monika Völker (Graphik)

Version 1.04

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1. Historische Experimente zur atomistischen Struktur der Materie | 1 |
| 1.1. Faraday- und Millikan-Experiment..... | 1 |
| 1.2. Experimente zur Bestimmung von e/m von Elektronen und Atomen | 3 |
| 1.2.1. Bewegung geladener Teilchen im elektrischen Längsfeld | 3 |
| 1.2.2. Bewegung geladener Teilchen im elektrischen Querfeld | 4 |
| 1.2.3. Bewegung geladener Teilchen im Magnetfeld | 4 |
| 1.3. Streuexperimente zur Massenstruktur von Atomen..... | 5 |
| 1.3.1. Elektronenstreuexperimente an Metallfolien | 5 |
| 1.3.2. Rutherford-Streuexperiment mit α -Teilchen | 6 |
| 1.4. Streuexperimente zur Struktur der Elektronenhülle | 7 |
| 2. Physik des Schwarzen Strahlers – Planck’sche Strahlungsformel..... | 8 |
| 2.1. Elektromagnetische Strahlung | 8 |
| 2.2. Schwarzer Strahler | 9 |
| 2.2.2. Experimentelle Befunde und ihre klassische Deutung | 9 |
| 2.2.3. Rayleigh-Jeans-Gesetz und Planck’sche Strahlungsformel..... | 11 |
| 2.2.4. Stefan-Boltzmann-Gesetz und Wien’sches Verschiebungsgesetz..... | 13 |
| 3. Weitere Quantenphänomene..... | 14 |
| 3.1. Photoelektrischer Effekt..... | 14 |
| 3.2. Compton-Effekt. | 16 |
| 3.3. Linienspektren der Atome..... | 19 |
| 3.4. Bohrsches Atommodell..... | 22 |
| 3.5. Materiewellen | 24 |
| 3.6. Heisenberg-Unschärferelation | 26 |
| 3.7. Rückstoß bei Quantenemission, Mößbauer-Effekt | 28 |
| 4. Wellen- und Quantenmechanik | 30 |
| 4.1. Schwingende Systeme und Schwingungsgleichung | 30 |
| 4.2. Quantenmechanische Zustände / Interpretation der Wellenfunktion..... | 32 |
| 4.3. Operatoren..... | 35 |
| 4.4. Eigenwertgleichungen..... | 37 |
| 4.5. Postulate der Quantenmechanik..... | 38 |
| 4.6. Schrödinger Gleichung | 39 |
| 4.6.1. Formaler Ansatz..... | 39 |
| 4.6.2. Anwendungen auf einfache Modellsysteme | 41 |
| 5. Quantenmechanik einfacher physikalisch-chemischer Systeme..... | 48 |
| 5.1. Harmonischer Oszillator | 48 |
| 5.1.1. Klassische Behandlung | 48 |
| 5.1.2. Schrödinger-Gleichung für harmonischen Oszillator | 51 |
| 5.2. Starrer Rotator..... | 58 |
| 5.2.2. Starrer Rotator mit raumfester Achse | 60 |
| 5.2.3. Starrer Rotator mit raumfreier Achse | 63 |
| 5.3. Wasserstoffatom (und wasserstoffähnliche Ionen)..... | 71 |
| 6. Magnetische Momente atomarer Systeme | 80 |
| 6.1. Drehimpuls, magnetisches Moment, Zeeman-Effekt | 80 |
| 6.2. Spin des Elektrons, ESR, NMR | 85 |

| | |
|--|------------|
| 7. Mehrelektronensysteme und Aufbau des PSE | 92 |
| 7.1. Mehrelektronensysteme | 92 |
| 7.2. Pauli-Prinzip | 92 |
| 7.3. Vektormodell der Atome | 93 |
| 7.4. Aufbauprinzip des PSE und Terme..... | 95 |
| 7.5. Hund´sche Regeln..... | 98 |
| 8. Wechselwirkung von quantenmechanischen Systemen mit Licht..... | 100 |
| 8.1. Elektromagnetische Wellen und oszillierende Dipole..... | 100 |
| 8.2. Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung und Übergangsmoment..... | 102 |
| 8.3. Einsteinkoeffizienten und Oszillatorenstärke | 104 |
| 9. Molekülspektroskopie..... | 111 |
| 9.1. Reine Rotationsspektren | 111 |
| 9.1.1. Zweiatomige und lineare polyatomige Moleküle | 111 |
| 9.1.2. Nicht-lineare polyatomige Moleküle | 114 |
| 9.2. Reine Schwingungsspektren | 117 |
| 9.2.1. Harmonischer Oszillator | 117 |
| 9.2.2. Anharmonischer Oszillator | 118 |
| 9.2.3. Schwingungs-Rotationsspektren..... | 120 |
| 9.3. Elektronenspektren | 123 |
| 9.3.1. Symmetrie von Molekülwellenfunktionen | 123 |
| 9.3.2. Auswahlregeln für elektromagnetische Übergänge..... | 125 |
| 9.3.3. Erscheinungsbild der Spektren, Franck-Condon-Prinzip | 125 |
| 9.4. Ramanspektroskopie | 131 |

1. Historische Experimente zur atomistischen Struktur der Materie

1.1. Faraday- und Millikan-Experiment

In Experimenten mit der nachstehenden schematischen Anordnung konnte Michael Faraday 1833 aus Messungen von Strom und Zeit folgende Zusammenhänge herleiten:

- (i) Die abgeschiedene Stoffmenge ist proportional zur Elektrizitätsmenge $Q = I \cdot t$.
- (ii) Die aus einer Lösung einwertiger Ionen abgeschiedene Stoffmenge ist proportional zum relativen Atomgewicht.

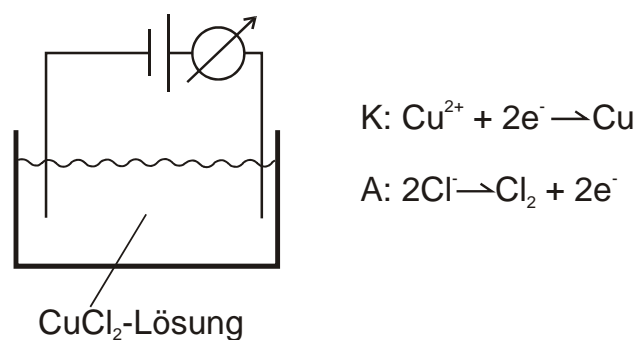


Abb. 1.1: Elektrolyse einer Salzlösung

Schlußfolgerung:

Ein Grammatom trägt immer die gleiche Ladung von $1 \text{ F} = 96481 \text{ As}$. Da nach Avogadro ein Grammatom immer die gleiche Teilchenzahl N_{A} enthält, wird weiter geschlossen, daß die Einheit der Ladung atomistisch ist. Unter der Annahme, daß die Ladung gleichmäßig verteilt ist, muß gelten:

$$N_{\text{A}} \cdot e = F$$

In einem Versuch der nachstehend gezeigten Anordnung untersuchte Robert Millikan ab 1909 das Fallverhalten von durch Röntgenstrahlung aufgeladenen Öltröpfchen.

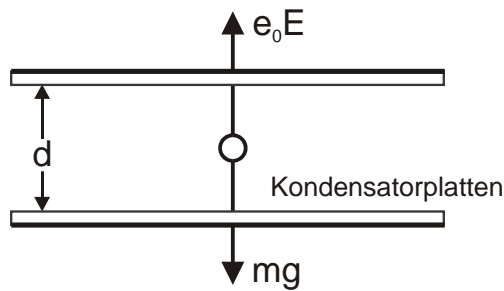


Abb. 1.2: Versuch von Millikan (schematisch)

Im Falle, daß über Boden und Deckel des o.g. Zylinders keine Spannung angelegt wird, beobachtet Millikan Tröpfchen, die mit verschiedenen, aber jeweils konstanten Geschwindigkeiten (v_0) fallen. Hierfür gilt, daß Gravitations- ($K(\downarrow)$) und Reibungskraft ($K(\uparrow)$) sich gegenseitig aufheben und somit die Gesamtkraft verschwindet. Also gilt

$$K(\downarrow) = mg = 6\pi\eta r v_0 = K(\uparrow)$$

wobei m und r die Masse bzw. der Radius des Tröpfchens sind und η die Viskosität des Fluids darstellt. Die resultierende Sinkgeschwindigkeit ist deshalb

$$v_0 = \frac{mg}{6\pi\eta r}$$

Bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes E wird auf die n -fach geladenen Tröpfchen zusätzlich die elektrische Kraft $K = neE$ ausgeübt. Dies bewirkt, daß je nach Zahl und Vorzeichen der vorhandenen Ladungen die Tröpfchen langsamer sinken, in der Schwebelage bleiben oder gar steigen. Nennt man die „neue“ Geschwindigkeit v_e , so gilt

$$n \cdot e = \frac{6\pi\eta r |v_0 - v_e|}{|E|}$$

Millikan findet, daß die gemessene Ladung immer ein ganzzahliges Vielfaches (n) einer Elementarladung $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ ist. Damit ist wiederum nachgewiesen, daß die Elementarladung atomistisch ist. Gemeinsam mit Faraday folgt, daß bei bekannter Avogadrozahl (N_A) auch die Ladung gleichmäßig auf die einzelnen Ladungsträger verteilt ist.

1.2. Experimente zur Bestimmung von e/m von Elektronen und Atomen

1.2.1. Bewegung geladener Teilchen im elektrischen Längsfeld

Grundlagen hierzu sind die von Ph. Lenard 1894 entdeckten Kanalstrahlen und die von J.J. Thomson entdeckten Kathodenstrahlen.

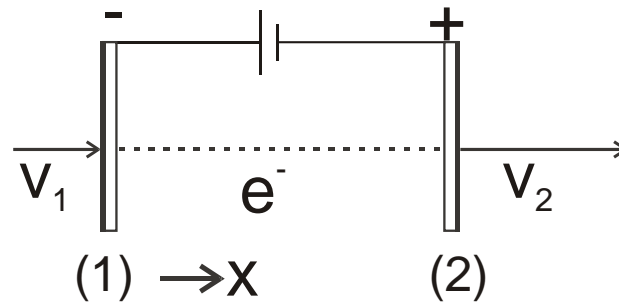


Abb. 1.3: Bewegung eines geladenen Teilchens (Elektron) im elektrischen Längsfeld

Eine Energiebetrachtung für die Bewegung einer Ladung im elektrischen Feld entsprechend der nebenstehenden Anordnung ergibt die Beziehung:

$$W_2^{\text{kin}} = W_1^{\text{kin}} + W^{\text{pot}}$$

Hierbei gilt für den Energiezuwachs durch die potentielle Energie im Kondensator

$$W^{\text{pot}} = \int_{x_1}^{x_2} K_x dx = e \int_{x_1}^{x_2} E_x dx = e \int_{x_1}^{x_2} dU = e(U_2 - U_1)$$

so daß für die Geschwindigkeit der Teilchen (v_2) nach Durchlaufen des Kondensators und mit der Annahme $W_1^{\text{kin}} = 0$ gilt:

$$v_2 = \sqrt{\frac{2e(U_2 - U_1)}{m}}$$

Das elektrische Längsfeld sortiert somit nach $(e/m)^{\frac{1}{2}}$. Eine wichtige Anwendung dieses Verfahrens ist die Flugzeitmassenspektroskopie, in der eine Massentrennung aufgrund der massenabhängigen Flugzeit vorgenommen wird.

1.2.2. Bewegung geladener Teilchen im elektrischen Querfeld

Eine alternative Methode zur Bestimmung von e/m ist die Beobachtung der Auslenkung von bewegten elektrischen Ladungen in einem elektrischen Querfeld der Feldstärke E_y . Entsprechend der nachfolgenden Abbildung wird durch die senkrecht wirkende elektrische Kraft $K_y = eE_y = eU_y/d$ eine Ablenkung Δy am Ausgang des Kondensators erzeugt.

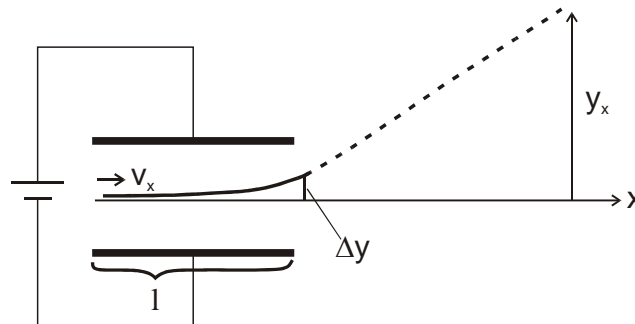


Abb. 1.4: Bewegung geladener Teilchen im elektrischen Querfeld

Hierbei ist d der Plattenabstand. Es gilt

$$K_y = mb = m \frac{d^2 \Delta y}{dt^2}$$

Durch zweimalige Integration folgt

$$\Delta y = \frac{U_y \Delta t^2}{2d} \times \frac{e}{m}$$

Wegen der quadratischen Abhängigkeit dieser Auslenkung von der Kondensatorlänge bzw. der Flugzeit bewegt sich das Teilchen auf einer Parabelbahn. Im Abstand x vom Kondensator läßt sich die Ablenkung in y -Richtung aus der Ablenkung am Ausgang des Kondensators und der linearen Fortsetzung der Flugbahn berechnen.

1.2.3. Bewegung geladener Teilchen im Magnetfeld

Die Bewegung einer Ladung e mit Geschwindigkeit v in einem Magnetfeld der Kraftflußdichte B hat eine Kraft von der Größe $K = evB$ (Lorentzkraft) zur Folge. Diese bewirkt, daß die lineare Bewegung des Teilchens in eine Kreisbahn übergeht, die eine Zentrifugalkraft gleicher Größe, $|K| = (mv^2)/r$, erzeugt.

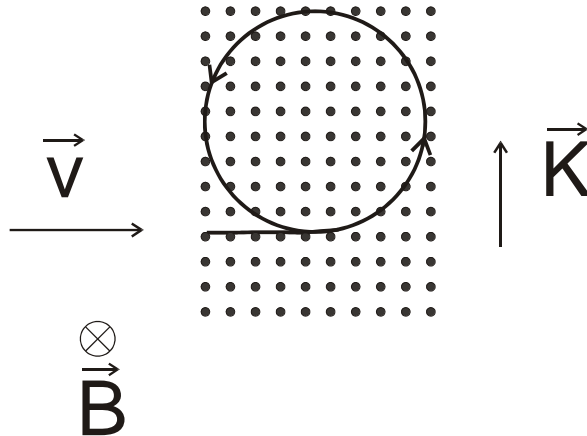


Abb. 1.5: Bewegung geladener Teilchen im Magnetfeld

Im Ergebnis stellt sich eine Kreisbahn mit dem Radius

$$r = \frac{mv}{e|B|}$$

ein. Das Magnetfeld sortiert deshalb, ähnlich wie das elektrische Querfeld, nach (e/m) .

1.3. Streuexperimente zur Massenstruktur von Atomen

1.3.1. Elektronenstreuexperimente an Metallfolien

Diese Experimente lieferten zunächst grundlegende Ergebnisse zur Wechselwirkung von Teilchen mit Materie. Danach ist die Schwächung einer Teilchenzahldichte, dN/N , im Volumenelement dV proportional zur Zahl der Streuzentren in diesem Element n und zum Streuquerschnitt $\sigma = \pi r^2$ ist. Damit gilt

$$\frac{dN}{N} = -n\sigma dx$$

und daraus – nach Integration

$$N(x) = N_0 \exp(-n\sigma x)$$

Die Experimente von Lenard zeigten weiterhin, daß das Produkt $n\sigma$ nicht von der Art des Materials, wohl aber von dessen Dichte abhängig ist. Desweiteren wurde gefunden, daß der Streuquerschnitt von der Energie bzw. der Geschwindigkeit (v) der einfallenden Elektronen abhängig ist. Diesbezüglich wurde der Zusammenhang $\sigma \propto v^{-4}$ nachgewiesen. Diese Abhän-

gigkeit zeigt, daß die Materie für schnelle Elektronen „transparenter“ wird und daß der für Elektronen undurchdringliche Raum von der Dimension 10^{-12} cm und damit vier Größenordnungen kleiner als das Atom selbst ist.

1.3.2. Rutherford-Streuexperiment mit α -Teilchen

Falls die Atommasse entsprechend dem Lenard'schen Streuexperiment in einem Bruchteil des Atomvolumens, nämlich im Kern, konzentriert ist, so sollten schwere und geladene Teilchen (z.B. α -Teilchen, He^{2+}) nur an diesem Kern, der auch die Gesamtzahl der positiven Ladungen trägt, gestreut werden. Rutherford führte Experimente entsprechend untenstehender Abbildung durch, wonach die Streuung von α -Teilchen in verschiedene Richtungen (Ablenkwinkel φ) und Raumwinkelemente ($d\Omega$) untersucht wurden. Der experimentelle Befund für den differentiellen Streuquerschnitt war

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z^2 e^4}{64\pi^2 \epsilon_0^2 E^2} \left(\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \right)^{-4}$$

Für dieses Streugesetz konnte Rutherford zeigen, daß es das Ergebnis einer Coulomb-Wechselwirkung mit $K_{\alpha,z} = (-2Ze^2)/r^2$ ist, die eine Streufunktion der Winkelabhängigkeit $\sin(\varphi/2)^{-4}$ erzeugt.

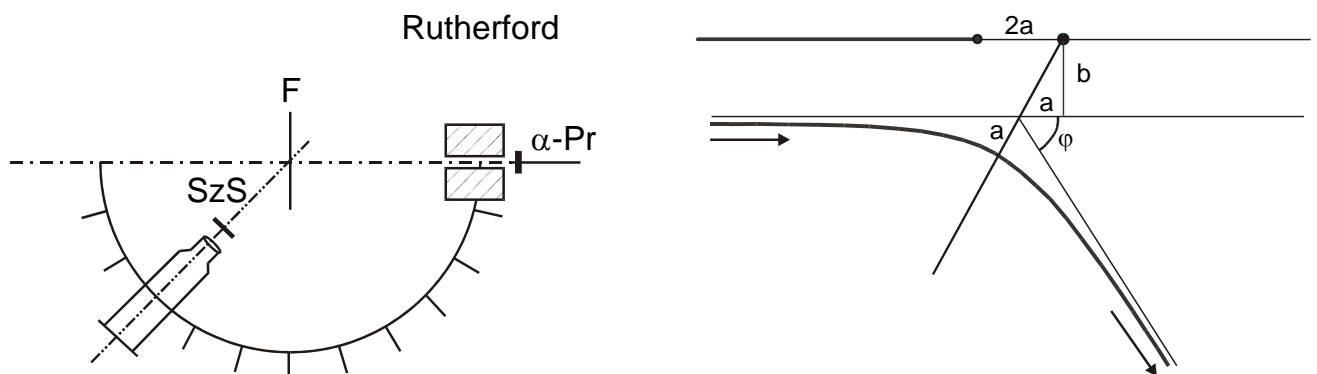


Abb. 1.6: Ablenkung von α -Teilchen im abstoßenden Coulomb-Feld

Damit wird bestätigt, daß Masse und positive Ladung im Atomkern konzentriert sind.

1.4. Streuexperimente zur Struktur der Elektronenhülle

James Franck und Gustav Hertz führten 1913 ein Elektronenstoßexperiment an Quecksilberdampf entsprechend der untenstehenden schematischen Skizze durch. Gemessen wurde der Strom als Funktion der Beschleunigungsspannung und damit der Elektronenenergie. Das experimentelle Ergebnis ist schematisch in der folgenden Abbildung gezeigt.

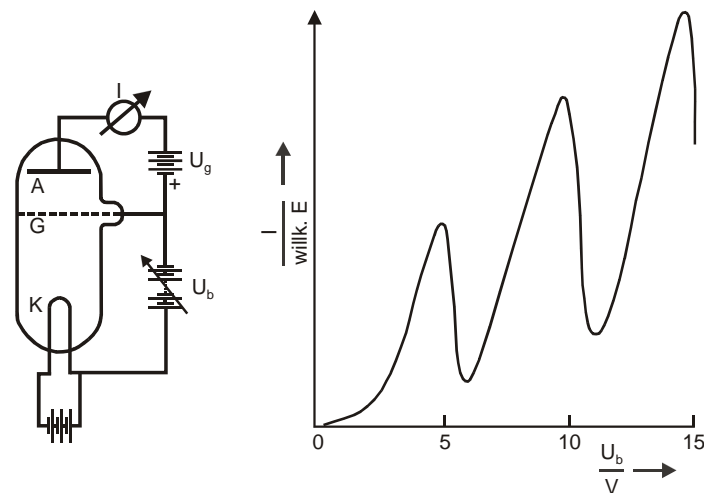


Abb. 1.7: Franck-Hertz Versuch

Bis zu einer Spannung von 4,9 V steigt der Strom stetig an, d.h. die Elektronen erfahren nur elastische Stöße, bei denen keine Energie verloren geht. Oberhalb von 4,9 V nimmt der Strom ab, d.h. die Elektronen verlieren Energie im (inelastischen) Stoß mit den Quecksilberatomen. Dieses Verhalten wiederholt sich periodisch bei Energien, die ein ganzzahliges Vielfaches von 4,9 eV sind. Damit ist nachgewiesen, daß die Elektronen eines Atoms Energie nicht kontinuierlich, sondern in diskreten Teilbeträgen aufnehmen und damit die Elektronenhülle energetisch strukturiert ist.

Welchen atomaren Energieeinheiten entsprechen diese 4,9 eV? Wir haben

$$1 \text{ eV} \approx 98,48 \text{ kJ mol}^{-1} \approx 8066,8 \text{ cm}^{-1}$$

und daher

$$4,9 \text{ eV} \approx 3,95 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \approx 253 \text{ nm}$$

Diese Wellenlänge entspricht (in heutiger Nomenklatur) dem Elektronenübergang ($6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$), der sogenannten Hg-Resonanzlinie.

2. Physik des Schwarzen Strahlers – Planck'sche Strahlungsformel

2.1. Elektromagnetische Strahlung

Zunächst einmal wollen wir uns das Verhalten elektromagnetischer, sich in z -Richtung ausbreitender Wellen veranschaulichen, welche durch die Maxwell'schen Gleichungen vorgegeben sind.

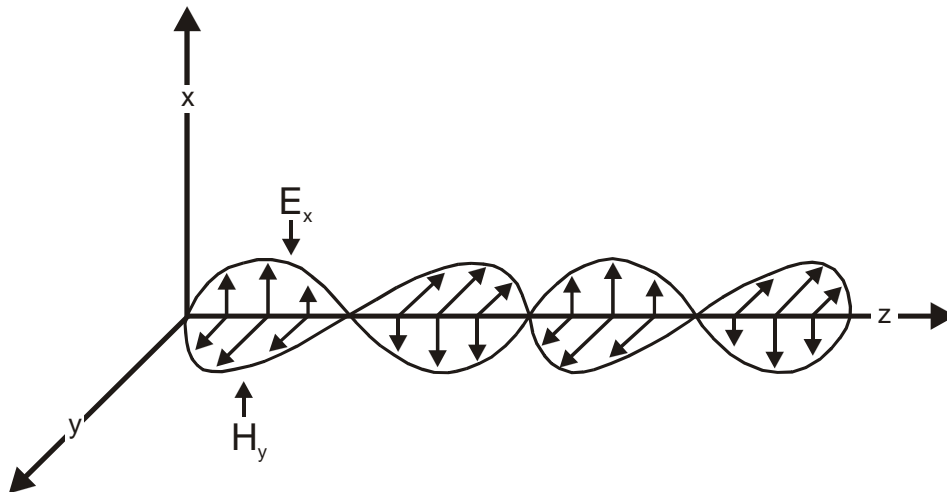


Abb. 2.1: Elektromagnetische Strahlung

In Abwesenheit elektrischer Ladungen gilt allgemein

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\dot{\vec{B}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\mu\mu_0 \varepsilon\varepsilon_0} \operatorname{rot} \vec{B} = \dot{\vec{E}}$$

Hierbei ist $c = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-\frac{1}{2}}$ die Lichtgeschwindigkeit. Die Größen μ_0 und ε_0 bezeichnet man in der Elektrodynamik als Permeabilitäts- bzw. Dielektrizitätskonstante. Durch gegenseitiges Einsetzen der beiden obigen Gleichungen ergeben sich für E und B die Wellengleichungen,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = c^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad ; \quad \frac{\partial^2}{\partial t^2} \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix} = c^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix}$$

Wegen der Ausbreitungsrichtung z sind die jeweiligen z -Komponenten (E_z, B_z) gleich Null. Ferner müssen E und B senkrecht aufeinander stehen. Schließlich gilt beispielweise für die Komponenten E_x und B_y

$$E_x(z, t) = E_0 \sin\left(z - \frac{ct}{\lambda}\right) \quad \text{bzw.} \quad B_y(z, t) = B_0 \sin\left(z - \frac{ct}{\lambda}\right)$$

Hiermit läßt sich jede Art elektromagnetischer Strahlung beschreiben, sei es Röntgenstrahlung, sichtbares Licht, Mikrowellen oder Radiowellen!

2.2. Schwarzer Strahler

Wir betrachten einen Hohlraum, dessen Wände nicht reflektieren. Es sind also nur Absorption und Emission möglich. In einem solchen Hohlraum ist die Strahlung im Gleichgewicht mit der Temperatur, unabhängig vom Material des Körpers (sogenannter schwarzer Strahler). Mißt man die aus dem Loch austretende Strahlung, so stellt man fest, daß die Intensität nur von der Frequenz und der Temperatur abhängt. Also gilt

$$I_\nu = f(\nu, T)$$

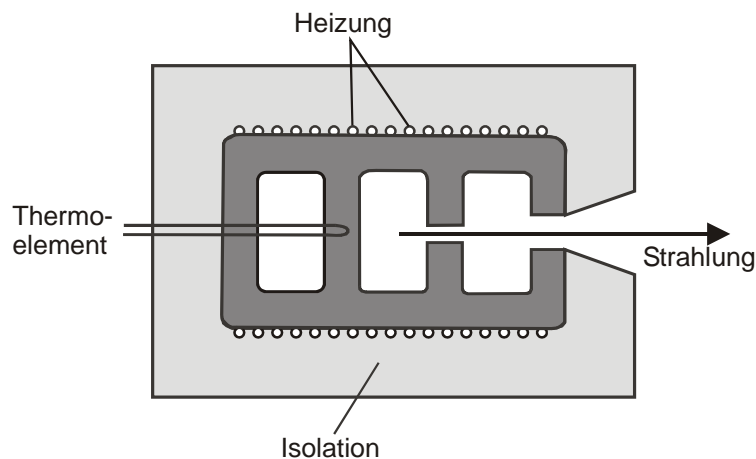


Abb. 2.2: Schwarzer Strahler

2.2.2. Experimentelle Befunde und ihre klassische Deutung

Im Jahre 1899 entdeckten Lummer und Pringsheim die in der untenstehenden Abbildung gezeigten Intensitätsverteilungen. Diese zeigen bei einer bestimmten Frequenz ein Maximum und fallen danach wieder ab. Die Lage dieses Maximums nimmt mit der Temperatur zu.

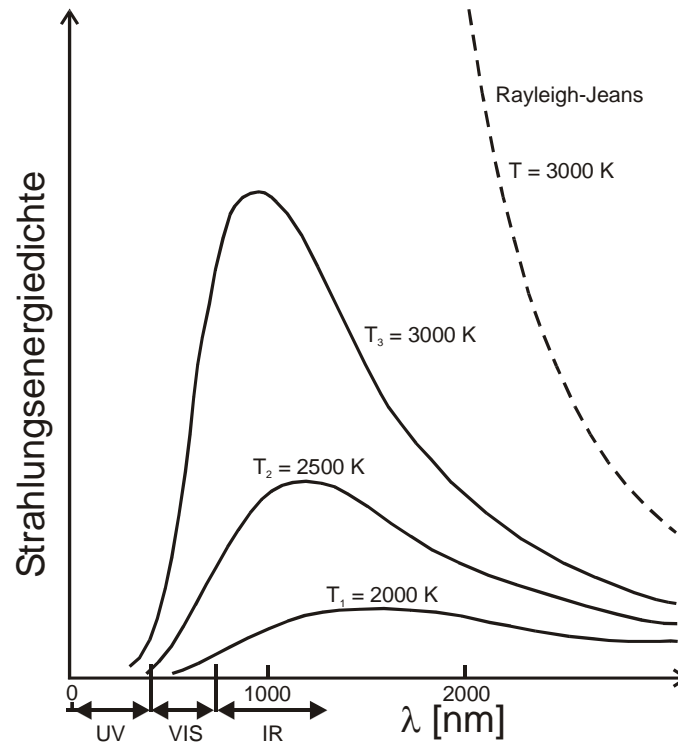


Abb. 2.3: Energiedichte eines schwarzen Strahlers als Funktion der Wellenlänge und für verschiedene Temperaturen

Wenn sich die Strahlung im thermischen Gleichgewicht befinden soll, dann ist der Hohlraum (Länge L) mit stehenden Wellen ausgefüllt. Da die Wellen an den Wänden verschwinden müssen, gilt

$$n \frac{\lambda}{2} = L$$

wobei λ die Wellenlänge ist. Ein Zusammenhang zwischen n und λ lässt sich leicht herstellen. Nach obiger Gleichung gilt in infinitesimaler Schreibweise für eine Dimension:

$$dn_{1D} = -\frac{2L}{\lambda^2} d\lambda$$

Der entsprechende Ausdruck für den realistischen, dreidimensionalen Fall lautet

$$dn_{3D} = -\frac{8\pi V}{\lambda^4} d\lambda$$

was mit den Substitutionen $\lambda = c/v$ und $d\lambda = -(cdv)/v^2$ leicht in die Zustandsdichte bezüglich der Frequenz umgerechnet werden kann:

$$\frac{dn}{V} = -\frac{8\pi}{c^4} v^4 \left(-\frac{c}{v^2} \right) dv = \frac{8\pi v^2}{c^3} dv$$

Die Strahlungsenergiedichte im Intervall dv lautet also

$$u_v dv = \frac{dn}{V} \varepsilon = \frac{8\pi v^2}{c^3} \varepsilon dv$$

wobei ε die mittlere Energie ist.

2.2.3. Rayleigh-Jeans-Gesetz und Planck'sche Strahlungsformel

In der Rayleigh-Jeans-Interpretation der Hohlraumstrahlung hat jeder Oszillator die mittlere Energie $\varepsilon = kT$. Somit ergibt sich für die gesamte Strahlungsenergiedichte

$$u = \int_0^{\infty} u_v dv = \int_0^{\infty} \frac{8\pi v^2}{c^3} kT dv \rightarrow \infty$$

Dies stimmt offensichtlich nicht mit der Tatsache überein, dass die experimentelle Beobachtung eine endliche Gesamtstrahlungsenergiedichte zeigt. Die Rayleigh-Jeans-Näherung trägt den leicht einprägsamen Namen „Ultra-Violett-Katastrophe“, da offensichtlich im energiereichen Teil des Spektrums „katastrophal“ viel Energie abgestrahlt wird.

Vor diesem Hintergrund gab Planck eine Lösung an, die mit dem Experiment im Einklang steht:

$$u_v dv = \frac{dn}{V} \varepsilon = \frac{8\pi v^2}{c^3} \times \frac{hv}{\exp(hv/kT) - 1} dv$$

Hierbei wurde $\varepsilon = (hv) / [\exp(hv/kT) - 1]$ angenommen. Diese Annahme hatte bis dato keine physikalische Realität und war nach Planck's eigenen Worten eine „Verzweiflungstat“, um eine Lösung zu finden, „koste es, was es wolle!“.

Der Planck'sche Ausdruck für den Mittelwert der Oszillatorenergie setzt gequantelte Energiezustände voraus. Nach Boltzmann gilt für die Besetzungszahlen dieser Zustände

$$N_i = N_0 \exp(-ihv/kT)$$

und damit für die Summe aller Zustände

$$N = \sum_i N_i = N_0 \sum \exp(-ihv/kT)$$

Die Energie des Gesamtsystems ergibt sich zu

$$E = 0 \cdot N_0 + hv \cdot N_1 + 2hv \cdot N_2 + \dots = N_0 \sum_i ihv \exp(-ihv/kT)$$

Für die mittlere Energie (ε) gilt

$$\varepsilon = E/N = \frac{\sum_i h \nu \exp(-i h \nu / kT)}{\sum_i \exp(-i h \nu / kT)}$$

Setzt man $x = \exp(-h \nu / kT)$, so kann man die Summationsregeln für geometrische Reihen anwenden:

$$\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x} \quad ; \quad \sum_{i=0}^{\infty} i x^i = x \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{1-x} = \frac{x}{(1-x)^2}$$

Insgesamt also folgt für die mittlere Energie des gequantelten Oszillators

$$\varepsilon = h\nu \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i x^i}{\sum_{i=0}^{\infty} x^i} = h\nu \frac{x}{1-x} = \frac{h\nu}{1/x - 1} = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

In der folgenden Abbildung ist die auf kT normierte mittlere Energie des Planck'schen Oszillators gegen die auf kT normierte Schwingungsenergie ($h\nu$) aufgetragen. Man sieht, daß für kleine ν die mittleren Energien kT , ähnlich wie im klassischen Fall, betragen. Für höhere ν s allerdings wird die mittlere Energie deutlich kleiner als kT . Dies ist der Grund, warum der Planck'sche Ausdruck für die Strahlungsenergiedichte die sogenannte UV-Katastrophe vermeidet.

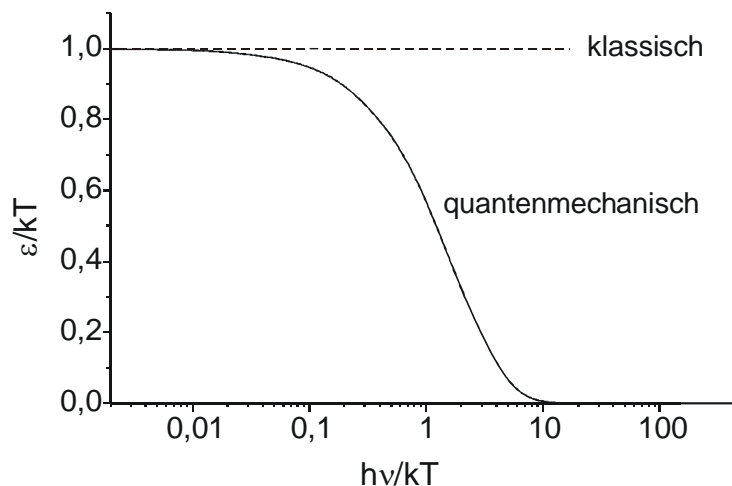


Abb. 2.4: Mittlere Energien eines quantenmechanischen und „klassischen“ Oszillators als Funktion der (normierten) Schwingungsenergie

Abschließend wollen wir noch zwei Grenzfälle der Planck'schen Strahlungsformel angeben, und zwar:

$$\text{a) } h\nu \gg kT \quad \rightarrow \quad u_\nu = \exp(-h\nu/kT) \quad (\text{Wien})$$

$$\text{b) } h\nu \ll kT \quad \rightarrow \quad u_\nu \propto kT\nu^2 \quad (\text{Rayleigh-Jeans})$$

2.2.4. Stefan-Boltzmann-Gesetz und Wien'sches Verschiebungsgesetz

Stefan und Boltzmann fanden 1879, daß die gesamte Energiedichte eines schwarzen Strahlers nur von der Temperatur abhängt, und zwar wächst sie mit der vierten Potenz von T :

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \alpha T^4$$

mit $\alpha = 7.56 \cdot 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$ (Stefan-Boltzmann-Konstante). Die Berechnung des obigen Integrals erfolgt durch Substitution, wobei

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

ist. Dieser Zusammenhang läßt sich mit elementaren mathematischen Methoden nicht herstellen, kann aber mit Hilfe der Funktionentheorie (Residuensatz) gezeigt werden.

Aus einem Vergleich der experimentellen Kurven für die Strahlungsenergiedichte als Funktion der Frequenz bzw. der Wellenlänge ergaben sich für die Lage der maximalen Intensitäten folgende Zusammenhänge:

$$\frac{\nu_1^{\max}}{T_1} = \frac{\nu_2^{\max}}{T_2} \quad \text{bzw.} \quad T_1 \lambda_1^{\max} = T_2 \lambda_2^{\max}$$

Die Zusammenhänge

$$\frac{\nu_{\max}}{T} = \text{const und}$$

$$\lambda_{\max} \cdot T = \text{const}$$

werden nach ihrem Entdecker auch als „Wien'sches Verschiebungsgesetz“ bezeichnet.

3. Weitere Quantenphänomene

3.1. Photoelektrischer Effekt

Heinrich Hertz untersuchte 1887 die elektrische Entladung von verdünnten Gasen und die dabei auftretenden elektromagnetischen Wellen. Er beobachtete, daß sich die Intensität der Entladung vergrößerte, wenn er die Elektroden mit ultraviolettem Licht bestrahlte. Dies lies vermuten, daß die UV-Strahlung eine Emission von Elektronen aus der Oberfläche verursacht.

⇒ *Photoelektrische Emission*

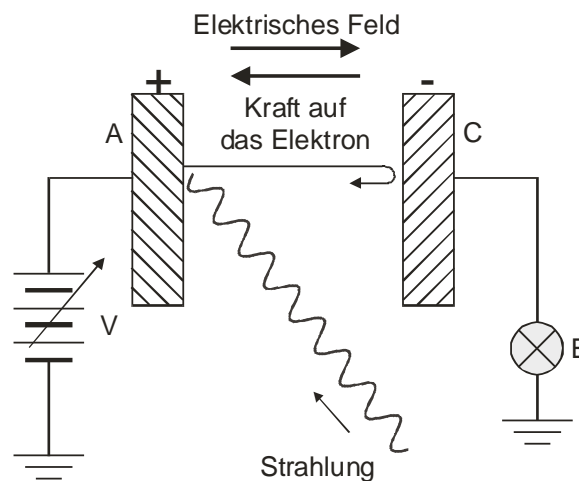


Abb. 3.1: Photoelektrische Emission

Überblick: In Metallen sind Elektronen frei beweglich. Aber bei "normalen" Temperaturen können sie nicht aus dem Metall austreten, da sie nicht genügend Energie besitzen, um das Coulombpotential an der Oberfläche des Metalls zu überwinden. Erhitzt man die Metalle, so ist es möglich, Elektronen aus dem Metall freizusetzen. Man spricht von diesen "verdampften" Elektronen als Thermoelektronen; der Prozeß wird als *thermische Emission* (a) bezeichnet. Was Hertz und später auch W. Hallwachs beobachteten war, daß die Elektronen auch Energie aus von außen zugeführter elektromagnetischer Strahlung absorbieren konnten, um *photoelektrisch emittiert* (b) zu werden. Eine weitere Möglichkeit der Emission von Elektronen aus Metallen ist die *Feldemission* (c). Dabei wird an die Metalloberfläche ein äußeres elektrisches Feld angelegt, welches die Coulombbarriere an der Oberfläche so weit absenkt, daß die Elektronen mit der höchsten Energie die Barriere durchtunneln können.

Die Deutung des Photoelektrischen Effektes gelang erstmals A. Einstein (1905). Dies wurde sieben Jahre später mit der Verleihung des Nobelpreises (1912) honoriert. Einstein postulierte, daß die delokalisierten Elektronen in Metallen sich gegenüber elektromagnetischer Strahlung so verhalten, wie Planck es für die atomaren Oszillatoren im Zusammenhang mit der Strahlung des Schwarzen Körpers vorgeschlagen hatte. Das heißt: ein Elektron absorbiert in einem WW-Prozeß mit elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ν den quantisierten Energiebetrag $E = h \nu$.

Bezeichnen wir die Arbeit (=Energie), die mindestens benötigt wird, um ein Elektron aus der Oberfläche des jeweiligen Metalls herauszulösen, als materialspezifische Austrittsarbeit ϕ_0 , so folgt direkt, daß die maximale kinetische Energie E_k des austretenden Elektrons gegeben ist durch

$$E_{k,\max} = h \nu - \phi_0$$

Es ist offensichtlich, daß eine minimale Schwellenfrequenz ν_0 (Bed.: $0 = h \nu_0 - \phi_0$) existiert, ab der überhaupt erst photoelektrische Emission auftreten kann. Für Frequenzen $\nu < \nu_0$ tritt unabhängig von der Intensität der Strahlung keine Emission von Elektronen auf, da die Elektronen in einem einzigen Wechselwirkungsprozeß nicht genügend Energie aufnehmen können.

In der folgenden Graphik wurde die maximale kinetische Energie der emittierten Elektronen durch das Anlegen einer Gegenspannung V gemessen, die solange erhöht wird, bis bei einer Spannung V_0 kein Elektron mehr bis zur Kathode gelangen kann (d.h. der gemessene Photostrom fällt plötzlich auf $I = 0$).

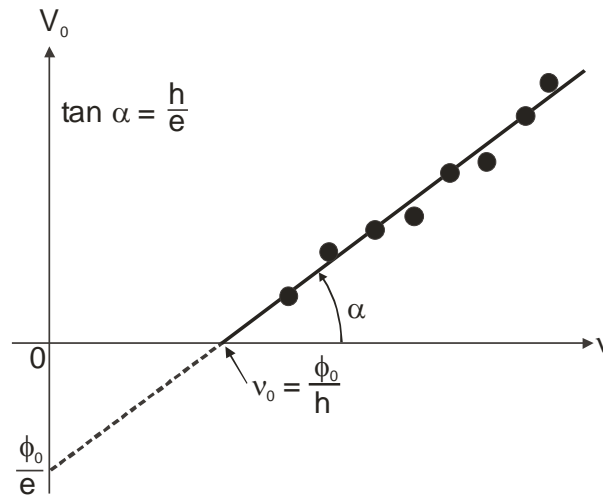


Abb. 3.2: Kinetische Energie der emittierten Elektronen

Es gilt dann

$$E_{k,\max} = e V_0 = h \nu - \phi_0$$

Durch Änderung der Frequenz ν lassen sich die jeweiligen Werte für das Gegenpotential messen und auftragen. Die Auswertung ergibt die Austrittsarbeit ϕ_0 als y-Achsenabschnitt und das Planck'sche Wirkungsquantum $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ als einzig beobachtbare Steigung, unabhängig vom betrachteten Metall.

3.2. Compton-Effekt.

Die "Quantelung der Energie" hat zwei Fragen zur Folge:

- 1) Haben Photonen Masse und damit Impuls?
- 2) Gelten die Gesetze der klassischen Mechanik?

Formal: Planck: $E = h \nu$

Einstein: $E = c \sqrt{m_0^2 c^2 + p^2}$

$\Rightarrow E = cp$ (für Teilchen mit der Ruhemasse $m_0 = 0$)

somit: $\Rightarrow p = E/c = \frac{h\nu}{c}$

Frühe Streuexperimente wurden von Compton (1922) durchgeführt, in welchen er die WW von Röntgen (X-) Strahlung mit Graphit untersucht hat.

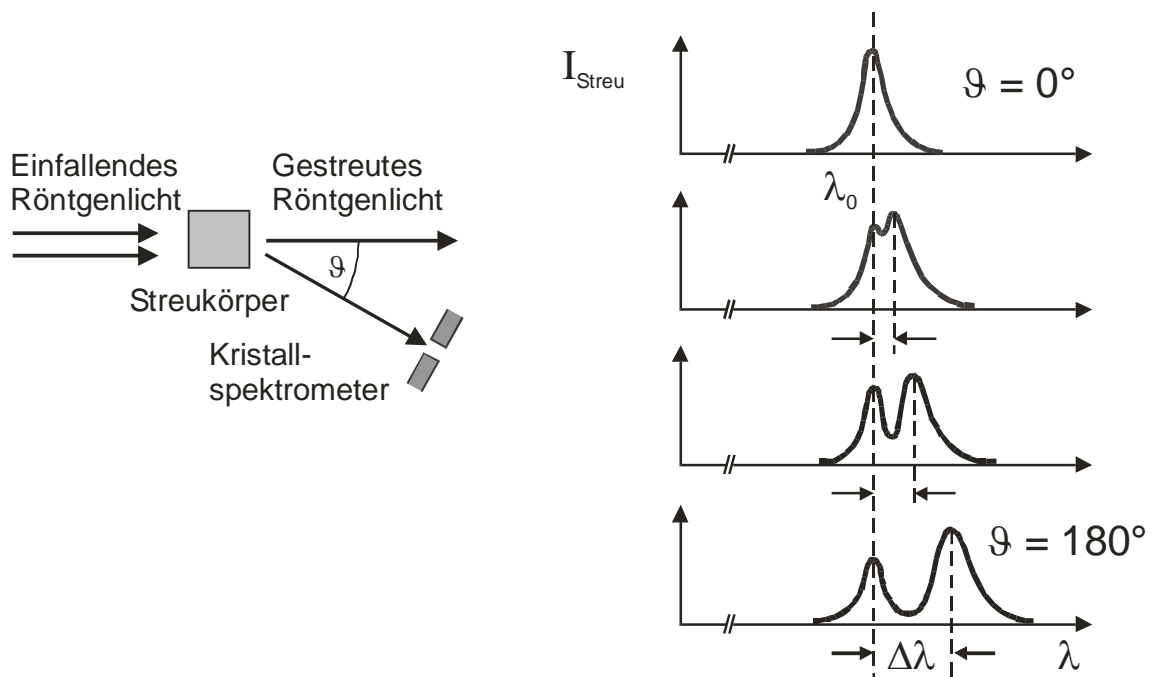


Abb. 3.3: Streuung von Röntgenstrahlung durch Materie

Wir betrachten die Streuung von Licht an freien oder schwach gebundenen Elektronen, wobei der eigentliche Compton-Effekt nur im Röntgenbereich besonders ausgeprägt ist. Allgemein regt eine einfallende Lichtwelle die Elektronen in den Atomen zu erzwungenen Schwingungen an. Die Elektronen werden als klassische Oszillatoren behandelt, die ihrerseits Strahlung mit der Frequenz aussenden, mit der sie zur Schwingung angeregt wurden. Diese Strahlung bezeichnet man als Rayleigh'sche Streustrahlung. Sie hat die gleiche Frequenz wie die Primärstrahlung. Zusätzlich gibt es eine spektral verschobene Komponente, die vom Streuwinkel φ abhängt:

$$\Delta\lambda = \lambda_f - \lambda_i = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\varphi)$$

wobei $\lambda_C = h/(m_e c) = 2.43 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ als Compton-Wellenlänge (des Elektrons) bezeichnet wird. Es soll angemerkt werden, daß diese Verschiebung völlig unabhängig von der Primärwellenlänge ist.

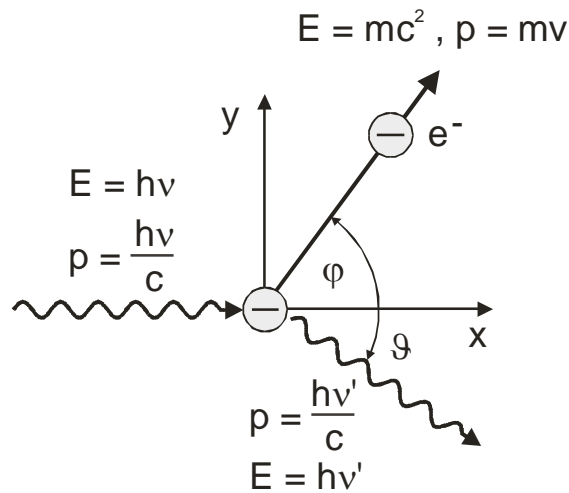


Abb. 3.4: Energie- und Impulsbetrachtung bei dem Stoß eines Photons mit einem Elektron

Gedeutet wird diese sog. Comptonstreuung als Stoß zwischen Lichtquanten und freien bzw. in äußeren Schalen schwach gebundenen Elektronen, wobei wir bei der Herleitung der Einfachheit halber die Bindungsenergie als vernachlässigbar klein gegenüber der Photonenenergie annehmen und von einer Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = 0$ des Elektrons ausgehen wollen.

Es sind demzufolge, wie beim elastischen Stoß zweier Teilchen, die Sätze der Impuls- und der Energieerhaltung anzuwenden:

a) Impulserhaltung:

$$\text{x-Richtung: } p_i = p_f \cos \varphi + p_e \cos \vartheta$$

$$\text{y-Richtung: } 0 = p_f \sin \varphi + p_e \sin \vartheta$$

b) Energieerhaltung:
$$h \nu_i = h \nu_f + \frac{1}{2} m_e v^2$$

Nach einigen geschickten Umformungen folgt aus (a) und (b):

$$\frac{1}{\nu_f} - \frac{1}{\nu_i} = \frac{h}{m_e c^2} (1 - \cos \varphi) \quad \text{und somit:} \quad \Delta \lambda = \lambda_f - \lambda_i = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \varphi)$$

⇒ Wechselwirkung von Licht mit Teilchen kann im klassischen Bild beschrieben werden. Photonen haben einen Impuls $p = E/c = h\nu/c$, aber keine Ruhemasse ($m_0 = 0!$). Licht hat also Wellen- und Teilchencharakter. Man kann Beugungsbilder somit als Wahrscheinlichkeitsverteilung auffassen, daß ein Teilchen an einem bestimmten Punkt auftritt.

3.3. Linienspektren der Atome

Vorbemerkung:

Man unterscheidet generell zwischen Linien-, Banden- und kontinuierlichen Spektren. Linienspektren sind dabei typisch für Atome. Betrachtet man Moleküle, so erhält man Bandenspektren, die sich je nach Molekülgröße durch Gruppen vieler oft sehr eng beieinanderliegender Spektrallinien auszeichnen. Schließlich gelangt man zu kontinuierlichen Spektren, wenn man leuchtende Festkörper oder auch Gase sehr hoher Dichte untersucht. Optische Spektren können dabei sowohl in Absorption wie auch in Emission beobachtet werden.

Gebräuchliche Größen und Einheiten:

- a) Wellenlängen λ (abhängig vom Medium): $\lambda_{\text{vac}} = \lambda_{\text{Luft}} \cdot n_{\text{Luft}} \quad [1\text{\AA} = 0.1\text{nm} = 10^{-10}\text{m}]$
- b) Frequenz ν (unabhängig vom Medium): $\nu = c/\lambda_{\text{vac}} = c/n_{\text{Luft}} \lambda_{\text{Luft}} \quad [1\text{Hz} = 1\text{s}^{-1}]$
- c) Wellenzahl: $\tilde{\nu} = \nu/c = 1/\lambda_{\text{vac}} = 1/n_{\text{Luft}} \lambda_{\text{Luft}} \quad [\text{cm}^{-1}]$
- d) Energie: $E = h\nu = \tilde{\nu}hc \quad [\text{J}]$

Spektrum des Wasserstoffatoms:

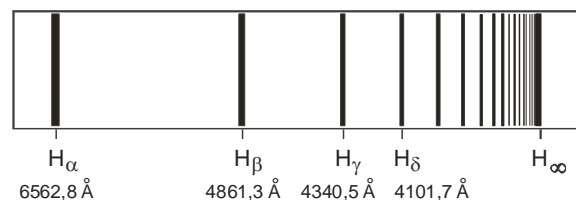


Abb. 3.5: Balmerlinien des Wasserstoffatoms

Die sichtbare Emission einer Wasserstoffentladung wurde zuerst von Balmer (1885) untersucht.

| | H _α | H _β | H _γ | H _δ |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| λ / nm | 656 | 486 | 434 | 410 |

In der nach ihm benannten Balmer-Serie gehorchen die Spektrallinien der Bedingung:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Allgemein gibt es für jedes Element des Periodensystems ein charakteristisches Spektrum. Das gesamte Spektrum des Wasserstoffatoms kann dabei durch die Rydberg-Formel (1890) erfaßt werden, die eine Verallgemeinerung der Balmer-Formel ist:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

mit $n = m + 1, m + 2, m + 3, \dots$. Die Serien im Wasserstoffatom sind nach ihren Entdeckern benannt:

- m = 1 Lyman
- m = 2 Balmer
- m = 3 Paschen
- m = 4 Brackett
- m = 5 Pfund

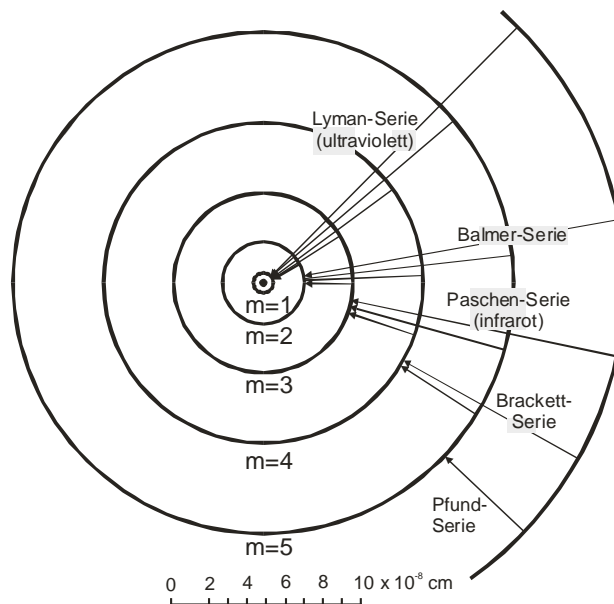


Abb. 3.6: Serien des Wasserstoffatoms

Vorsicht: Diese Formel ist nur auf wasserstoffähnliche Systeme anwendbar, d.h. Systeme bzw. Atome, welche nur ein Elektron aufweisen (z.B. H, D, T, He^+ , Li^{2+} , Be^{3+})

Für die Ionisation des Wasserstoffatoms ($H \rightarrow H^+ + e^-$) gilt $m = 1$ und $n \rightarrow \infty$ und somit:

$$\tilde{\nu} = R_H = 13.53 \text{ eV} = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$$

Die nachfolgende Abbildung gibt einen generellen Überblick über die verschiedenen Bereiche des elektromagnetischen Spektrums.

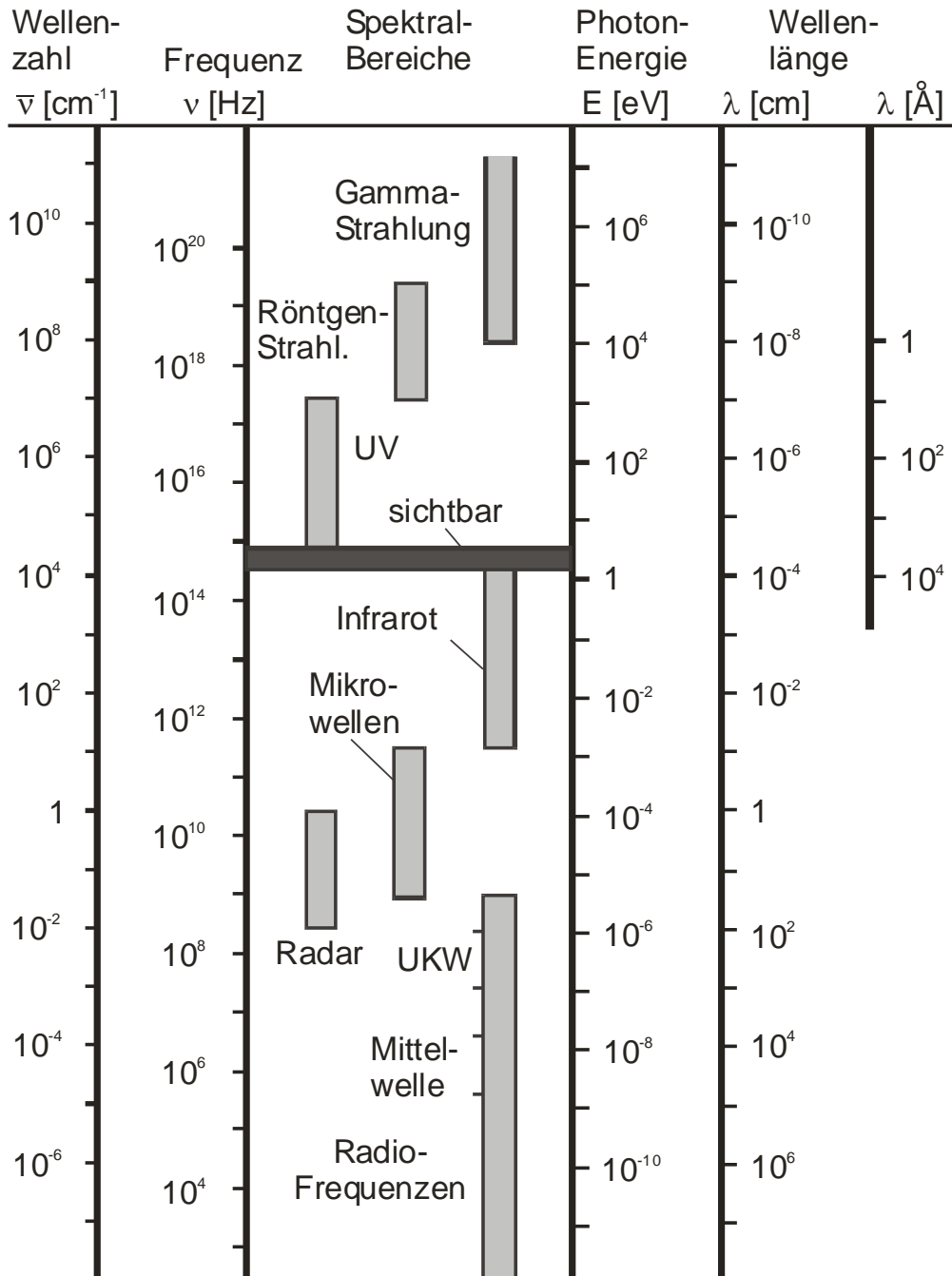


Abb. 3.7: Bereiche des elektromagnetischen Spektrums

3.4. Bohrsches Atommodell

Der entscheidende Ansatz, welcher den Zusammenhang zwischen den beobachteten Frequenzen der Spektrallinien und dem Aufbau der Atome zu erklären versuchte, wurde 1913 von Niels Bohr erdacht. Er nahm dabei entsprechend dem Rutherford'schen Kernmodell an, daß sich die Elektronen ähnlich wie die Planeten um die Sonne auf Kreisbahnen um den Atomkern bewegen. Desweiteren waren ihm die Ergebnisse und Postulate um die Energiequantelung (Planck/Einstein) des Lichtes bzw. elektromagnetischer Strahlung im allgemeinen bekannt. Es blieb zu klären, ob und wie die von Balmer bzw. Rydberg aufgestellten Formeln für die beobachteten Frequenzen der Spektrallinien mit diesem Wissen in Einklang gebracht werden konnte. Er setzte dazu für die Bewegung der Elektronen um den Kern klassisch mit einem dynamisches Gleichgewicht zwischen Coulombkraft und Zentrifugalkraft an. Es gilt dann für das Wasserstoff-Atom ($Z = 1$) und wasserstoffähnliche Ionen ($Z > 1$):

$$\text{Coulombkraft:} \quad F_C = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)e}{r^2}$$

$$\text{Zentrifugalkraft:} \quad F_Z = \frac{mv^2}{r} = mr\omega^2$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2}$$

Mit der Quantenbedingung für den Drehimpuls $\ell = mrv = n\hbar$ und somit $v = (n\hbar/mr)$ folgt für den Bahnradius bzw. die Energien in Abhängigkeit der Quantenzahl n :

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2 4\pi\epsilon_0}{e^2 m_e} \quad \text{und}$$

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}$$

Hierin ist R die sogenannte Rydberg-Konstante. Sie setzt sich allein aus Fundamental-konstanten zusammen und wurde erstmalig von Bohr abgeleitet:

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = (109737,318 \pm 0,012) \text{cm}^{-1}$$

R ist streng gültig nur für schwere Atome. Für „leichtere“ Atomkerne muß dieser Wert korrigiert werden, da der Kern sich nach den klassischen Bewegungsgesetzen ebenfalls

mitbewegen muß. Dementsprechend ist bei der Rydberg-Konstante anstelle der Elektronenmasse die entsprechende reduzierte Masse des Elektron-Kern-Systems ansetzen:

$$R = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = R_\infty \frac{\mu}{m_e} = R_\infty \left(\frac{1}{1 + m_e/M} \right) \quad \text{wobei } M: \text{Masse Kern}$$

(Anmerkung: Die Quantenbedingung für den Drehimpuls wird häufig, aber zu Unrecht, als eines der Bohrschen Postulate bezeichnet. Diese Quantenbedingung ergab sich zwangsläufig, nachdem Bohr die Bahnenergien mit dem klassischen dynamischen Ansatz berechnete und durch Vergleich mit der Rydberg-Formel, die Rydbergkonstante R_H auf Elementarkonstanten zurückführte. Bohr hat niemals diese Quantenbedingung benutzen müssen, um sein Atommodell abzuleiten. Dies wurde oben nur zur vereinfachten Darstellung benutzt. Die Quantenbedingung für den Drehimpuls war ausschließlich eine der Folgerungen seines Modells und keine Voraussetzung!)

Historisch entsprach der dynamische Ansatz ($|F_C| = |F_Z|$) noch dem Rutherford'schen Modell.

Es tauchten aber Probleme auf: Klassisch sollten Bahnen mit beliebigem Radius und damit eine kontinuierliche Folge von Energiewerten für das Elektron im Feld des Kerns möglich sein. Aber aufgrund der Spektralserien mußte man diskrete Energieniveaus annehmen. Zudem sind Elektronen beschleunigte Ladungen und müßten wie ein klassischer harmonischer Oszillator elektromagnetische Strahlung ihrer Umlauffrequenz $\nu = \omega/(2\pi)$ abstrahlen, somit Energie verlieren und auf Spiralbahnen auf den Kern stürzen. Ihre Umlauffrequenz würde sich demzufolge ständig ändern und die ausgesandte Strahlung müßte einen kontinuierlichen Frequenzbereich überdecken. Diese ungeklärten Probleme führten zu den drei Bohrschen Postulaten:

1) Die klassischen Bewegungsgleichungen sollen für Elektronen in Atomen zwar gelten; es sollen aber nur ganz bestimmte, diskrete Bahnen mit den Energien E_n erlaubt sein.

2) Die Bewegung auf den gequantelten Bahnen erfolgt strahlungslos. Ein Elektron kann von einem höheren Energieterm (größeres r) unter Emission von Strahlung zu einem niedrigeren Energieterm übergehen. Es gilt dann $E_n - E'_n = h\nu$. Der Vergleich mit der Rydbergformel liefert dann E_n , wobei negative Energien andeuten, daß es sich um Bindungsenergien handelt und somit das freie Elektron eine Energie $E > 0$ hat. Bei Absorption erfolgt der umgekehrte Prozeß.

3) Zur Berechnung der Rydbergkonstanten R_H benutzt Bohr den Vergleich der Umlauffrequenz der Elektronen auf ihren Bahnen mit der der Frequenz der emittierten bzw. absorbierten Strahlung. In der klassischen Physik müßten diese gleich sein, was allerdings für kleine Bahnradien nicht zutrifft! Er führte als drittes Postulat das Bohrsche Korrespondenzprinzip ein, in welchem er aussagt, daß mit wachsendem Bahnradius r (also für große Quantenzahlen n) die Gesetze der quantisierten Atomphysik in diejenigen der klassischen Physik übergehen.

Mit den Bohrschen Postulaten wurde erstmals der klassische Bahnbegriff aufgegeben. Es wird nicht mehr nach dem zeitlichen Umlauf gefragt, sondern nach dem stationären Anfangs- und Endzustand.

Anmerkung: Ebenso wie auch die Rydbergformel kann das Bohrsche Atommodell höchstens wasserstoffähnliche Systeme (d.h. Ein-Elektronensysteme) näherungsweise beschreiben. Bei Anwesenheit von mehr als einem Elektron stellt insbesondere die elektronische Wechselwirkung derselben, gegeben durch die Coulombabstoßung (dynamische Korrelation) und die rein quantenmechanisch verständliche Austauschwechselwirkung sowie die statische Korrelation eine deutliche Komplizierung des Problems dar.

3.5. Materiewellen

Analog zur Teilchen-Eigenschaft des Lichtes (Compton) taucht die Frage auf, ob Materie auch Welleneigenschaften hat.

Formal (Photonen):
$$E = hv = cp = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p}$$

Für Teilchen der Masse m kann man also analog annehmen:
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

Das ist die sogenannte De Broglie-Beziehung.

Beispiele: a) Elektronen: $E_{\text{kin}} = eU = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$

$$\Rightarrow \lambda_{\text{Elektron}} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meU}} \sim U^{-1/2}$$

| U / V | $\lambda / 10^{-10} \text{ m}$ |
|----------------|--------------------------------|
| 1 | 12.3 |
| 10 | 3.9 |
| 100 | 1.2 |
| 1000 | 0.12 |

b) Fußball: $m = 0.5 \text{ kg}$ $v = 25 \text{ m/s}$

$$\Rightarrow \lambda_{\text{Fußball}} = \frac{h}{mv} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}}{0.5 \text{ kg} \times 25 \text{ m/s}} \approx 10^{-35} \text{ m}$$

Es taucht damit auch die Frage auf, wie denn nun die Wellen- bzw. Wellenfunktionen aussehen, die wir einem Teilchen zuschreiben. Rein intuitiv ist man abgeneigt, ein Teilchen durch eine harmonische, unendliche ausgedehnte Wellenfunktion darzustellen. Es läßt sich sofort vermuten, daß dies nicht richtig sein kann, da man an jeder Stelle im Raum die gleiche Amplitude vorliegen hat und somit keinerlei Information über die Lokalisierung des Teilchens bekommen kann.

Die Intuition sagt einem, daß, falls ein Teilchen irgendwo im Raum lokalisiert ist, auch die Amplitude bzw. die Intensität der Wellenfunktion dort ein absolutes Maximum haben sollte. Ein entsprechender Wellenzug wird als Wellenpaket bezeichnet und läßt sich aus einer Überlagerung von harmonischen Wellenzügen mit verschiedenen Wellenlängen und Frequenzen entstanden denken. So kommt es zu Interferenz und zu Verstärkung des Materiefeldes in einem bestimmten lokalisierten Raumbereich und zur Auslöschung anderswo.

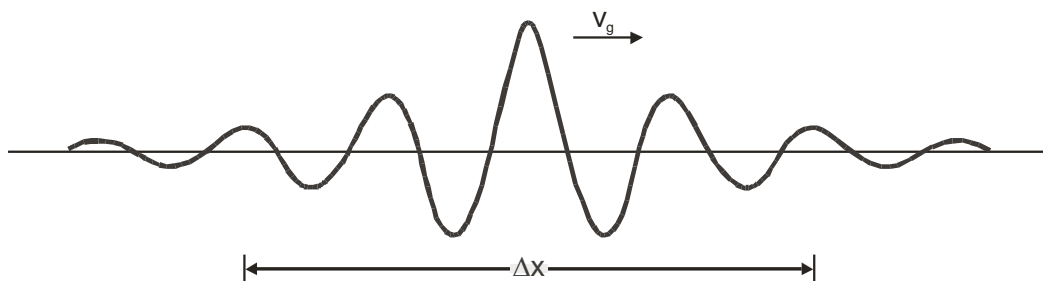


Abb. 3.8: „Wellenpaket“ eines lokalisierten Teilchens

Die Frequenz bzw. die Wellenlänge bestimmen dabei die Energie und den Impuls des Teilchens bzw. der Welle und die Amplitude bestimmt den Ort (Lokalisierung) des Teilchens.

3.6. Heisenberg-Unschärferelation

$$\Delta p \Delta x \geq h \quad (\text{oder formal aus Q.M.: } \Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2})$$

In Worten: Es ist unmöglich, gleichzeitig Ort und Impuls eines Teilchens genau zu bestimmen.

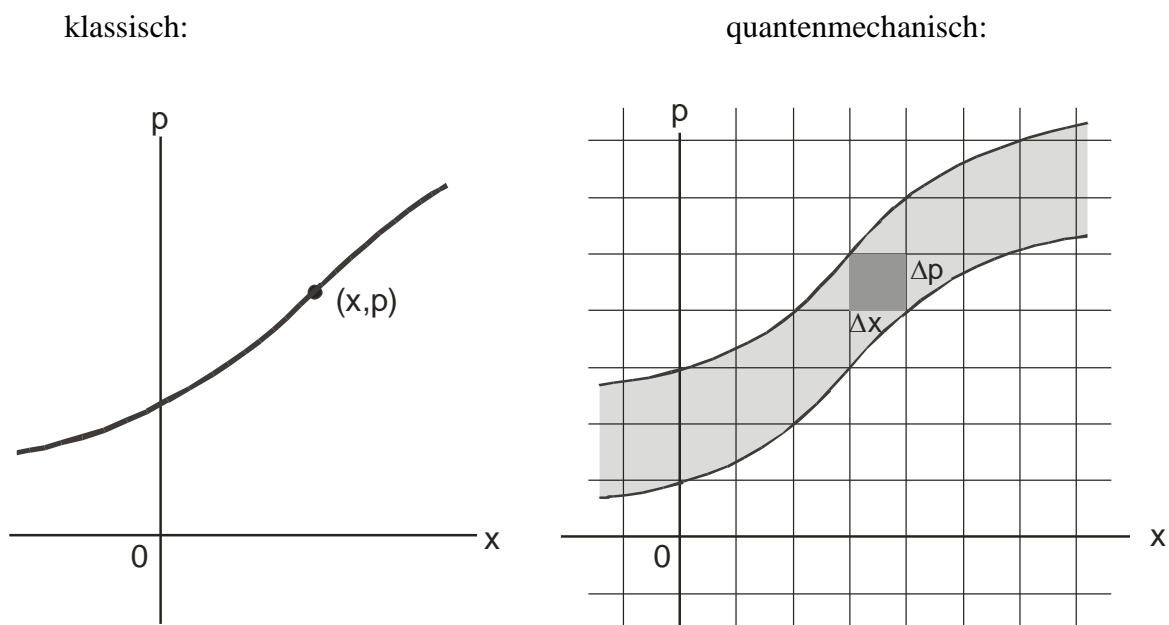


Abb. 3.9: Impuls und Aufenthaltsort eines Teilchen

Dies ist ein Phänomen, das mit der klassischen Mechanik nicht erklärt werden kann, aber eine Grundtatsache der Natur ausdrückt. Möchte man z.B. Informationen über den Bewegungszustand und die Lage eines Teilchens zu einem bestimmten Zeitpunkt erhalten, so bedeutet das immer, daß wir auf irgendeine Art den Ort (x -Koordinate) und den Impuls (p_x) in diese Richtung messen müssen, und zwar gleichzeitig. Die Heisenbergsche Unschärfebeziehung drückt nun aus, daß wir im atomaren Bereich weder Ort noch Impuls messen kann, ohne die Bewegung des Teilchens empfindlich zu stören. Die Messung entweder des Ortes oder des Impulses verändert also für sich den Zustand der komplementären Größe.

Um dies zu verdeutlichen, betrachten wir die Beugung von Elektronen (aufgefaßt als Materiewellen) am einfachen Spalt.

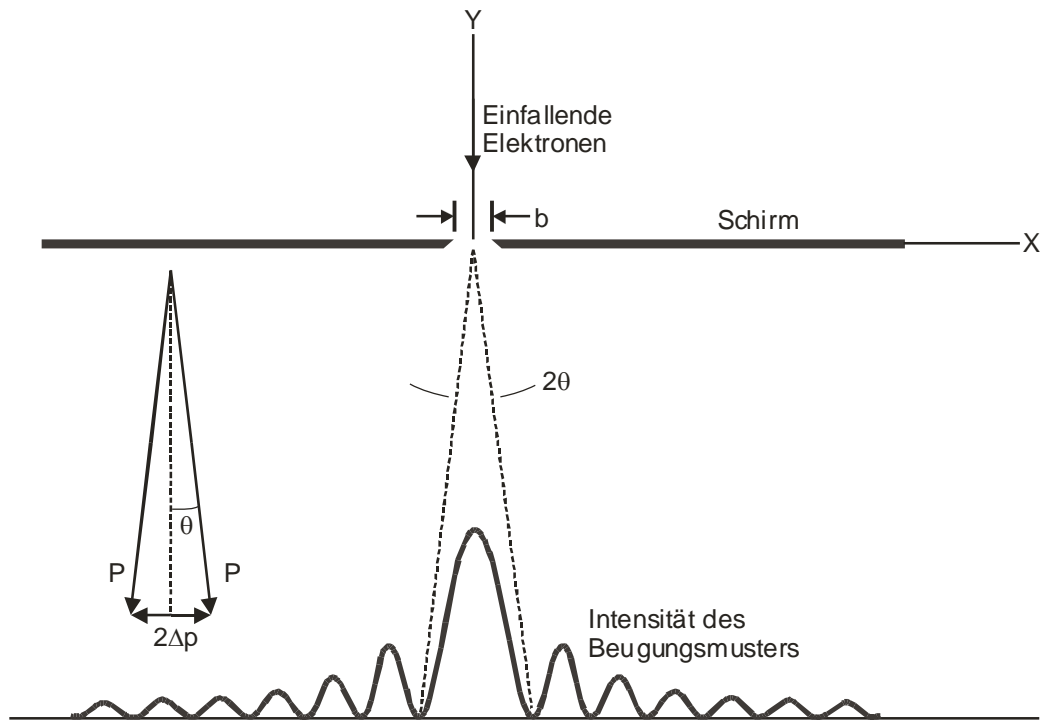


Abb. 3.10: Beugung von Elektronen an einem Spalt

Die Genauigkeit mit der wir die Ortskoordinate des Teilchens festlegen können, ist folglich durch die Position und Breite $\Delta x = b$ des Spaltes festgelegt. Die eingeschränkte Öffnung behindert aber die freie Ausbreitung des Teilchens, welches wir in y -Richtung mit $p_x = 0$ auf den Spalt einfallen lassen. Wir erwarten, wie in der klassischen Optik, eine Beugung der Materiewellen (der Elektronen) an den Rändern der Spaltöffnung. Auf dem dahinterliegenden Schirm können wir analog typische Beugungsmuster erkennen. Dies bedeutet nichts anderes, als daß eine gewisse Unschärfe in der Teilchenbewegung in x -Richtung auftritt (p_x sich also von $p_x = 0$ um einen gewissen Betrag Δp_x verändert hat), sobald das Teilchen den Spalt passiert. Gleichzeitig fällt auf, daß bei Verengung der Spaltöffnung (Verringerung der Ortsunschärfe Δx), die Beugungsfiguren immer breiter und "unschärfer" werden (Δp_x wächst an). Umgekehrt beobachtet man analog, daß die Verbreiterung der Spaltöffnung zu einem scharfen und sehr schmalen Beugungsmuster führt.

$$\text{Bedingung für erstes Minimum: } \Delta x \sin \Theta = \lambda \Rightarrow \sin \Theta = \frac{\lambda}{\Delta x}$$

$$\text{Dies liefert: } \Delta p = \frac{h}{\lambda} \frac{\lambda}{\Delta x} \quad \text{somit:} \quad \Delta p \Delta x \geq h$$

Eine analoge Unschärfebeziehung läßt sich für die Energie und die Zeit aufstellen. Insbesondere muß für zeitlich veränderliche Zustände eine Energieunschärfe ΔE vorliegen; z.B. bei einem Übergang von einem angeregten Atomzustand in einen tieferliegenden durch Aussendung elektromagnetischer Strahlung. Ist τ die Lebensdauer des zerfallenden Niveaus, dann gilt für dessen Energieunschärfe:

$$\Delta E \tau \geq \frac{\hbar}{2}$$

Als Folge des unscharfen Niveaus hat auch die emittierte elektromagnetischer Strahlung eine Energieunschärfe ΔE . Man spricht von der natürlichen Linienbreite der Strahlung.

Anmerkung: Für stationäre Zustände hat man, wie der Name schon andeutet, $\tau = \infty$ und somit scharfe Energiezustände ($\Delta E = 0$)!

3.7. Rückstoß bei Quantenemission, Mößbauer-Effekt

Für Absorption/Emission müssen auch die Gesetze der Impulserhaltung gelten. Photonen haben einen Impuls $p = E/c = h\nu/c$. Es muß folglich auch immer einen Rückstoß sowohl bei der Quantenemission als auch der -absorption auftreten.

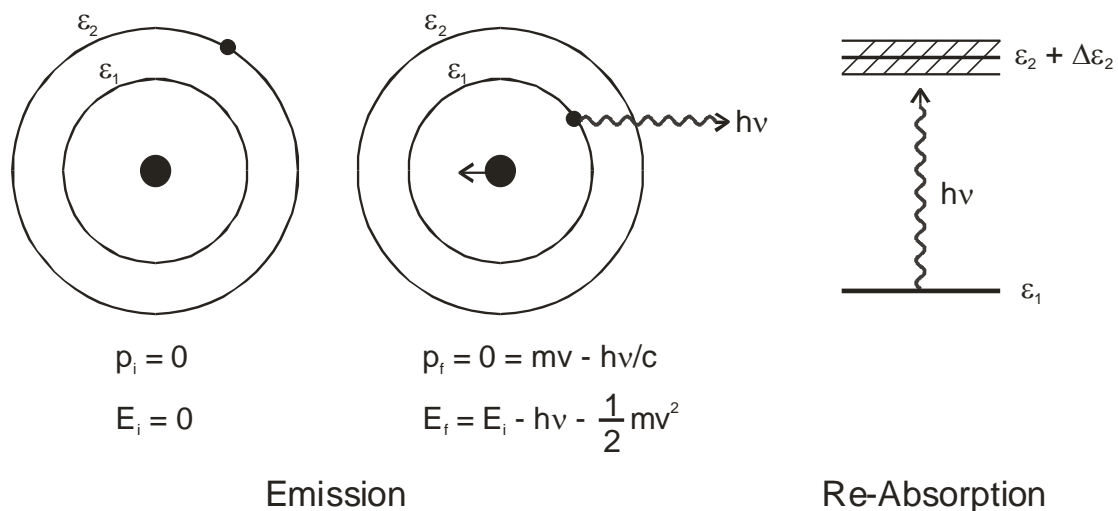


Abb. 3.11: Impuls- und Energiebetrachtung bei Absorption und Emission

Betrachtet man die Übergänge zwischen zwei verschiedenen Energiezuständen von ϵ_2 nach ϵ_1 , so findet man, daß das emittierte oder absorbierte Photon eine Energie hat, die um den Betrag

$$\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2}{2mc^2}$$

kleiner bzw. größer ist. Grund dafür ist, daß die Energiedifferenz ΔE zwischen den beiden Energieniveaus nicht vollständig an das Photon (bei Emission) übergeben werden kann, da die Impulserhaltung gelten muß. Somit muß das emittierende Atom einen Impuls als Rückstoß erfahren, der dem Impuls des emittierten Photon in Richtung und Betrag entgegengesetzt ist. Weil mit dem Rückstoß des Atoms natürlich auch eine Energie verknüpft ist, bleibt dem Photon selbst weniger Energie als die Energiedifferenz der betrachteten Niveaus übrig. Ebenso bei der Absorption. Hier reicht ein Photon der Energie $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \Delta E$ nicht unbedingt aus, um den Übergang des Systems vom Niveau ε_1 nach ε_2 zu ermöglichen, da zusätzlich zur Energie ΔE immer auch die Energie aufgebracht werden muß, die dem Rückstoß des Atomkerns bei der Quantenabsorption entspricht!

Ist diese Rückstoßenergie klein oder, genauer gesagt, ist sie kleiner als die Energieunschärfe (siehe oben), so kann eine Resonanzabsorption erfolgen. Hat man große Rückstoßenergien wie z.B. bei Kernübergängen (γ -Photonen), die sehr energiereiche (d.h. mit großem Impuls versehene) Photonen emittieren und sich gleichzeitig durch sehr kurze Lebensdauern der Kernzustände auszeichnen, so kann die Rückstoßenergie wesentlich größer als die Energieunschärfe des entsprechenden Zustandes werden. Eine Resonanzabsorption ist dann nicht mehr möglich.

Mößbauer hatte im Jahr 1957 als erster die Idee, die emittierenden bzw. absorbierenden Atome in ein Kristallgitter einzubauen, um so auch bei Kernübergängen eine Resonanzabsorption zu ermöglichen. In diesem Fall verteilt sich nämlich der Rückstoßimpuls des Photons nicht allein auf ein einzelnes Atom, sondern auf die Masse des gesamten Kristallgitters. Die Masse des Kristalls muß dabei groß genug sein, daß die mit dem Rückstoß verknüpfte Energie verglichen mit $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ verschwindend gering wird.

4. Wellen- und Quantenmechanik

4.1. Schwingende Systeme und Schwingungsgleichung

Wir betrachten nun einfache schwingende Systeme, die sich unter dem Einfluß von harmonischen Kräften bewegen. Harmonische Kräfte sind Kräfte, die proportional der Auslenkung aus der Ruhelage sind; insbesondere liegt also keine Dämpfung vor. Ein typisches harmonisches Kraftgesetz ist das Hook'sche Federgesetz:

$$\vec{F}_{\text{Rück}} = \text{Rückstellkraft} = -D \vec{x}$$

(D ist die Federkonstante. Sie ist charakteristisch für die jeweilige Schwingung und deren Frequenz, wie wir noch sehen werden). Beispiele:

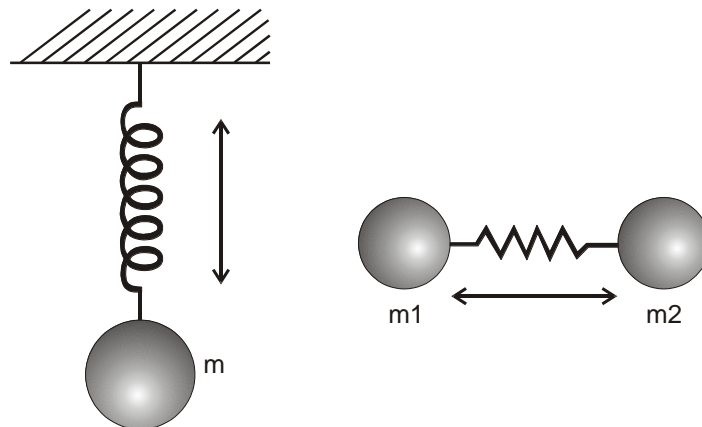


Abb. 4.1: Harmonisches Pendel und schwingende Masse

Newton'sches Aktionsprinzip bzw. die zugehörige Bewegungsgleichung in einer Dimension lauten:

$$F = m \ddot{x} = -D x = F_{\text{Rück}} \Rightarrow m \ddot{x} + D x = 0$$

Dies ist eine homogene lineare Differentialgleichung (DGL) zweiter Ordnung in x und der unabhängigen Variablen t . DGLen dieser Art begegnet man häufig in der Physik, wobei $y(z)$ und z hier abhängige und unabhängige Variablen im allgemeinsten Sinne darstellen:

$$\frac{d^2 y(z)}{dz^2} + \omega^2 y(z) = 0$$

Man kann die zugehörigen Lösungen direkt angeben, sie lauten:

$$y(z) = A \sin(\omega z) + B \cos(\omega z)$$

oder – äquivalent unter Benutzung imaginärer Zahlen und der Euler-Beziehung – :

$$y(z) = A'e^{+i\omega z} + B'e^{-i\omega z}$$

wobei A, B, A' und B' Konstanten sind, die sich aus den Randbedingungen der DGL ergeben.

Im konkreten Fall unseres schwingenden Federpendels, welches der oben gezeigten Schwingungsgleichung $d^2x/dt^2 + (D/m)x = 0$ genügt, ergibt sich für den zeitlichen Verlauf der Auslenkung $x(t)$:

$$x(t) = A\sin(\omega t) + B\cos(\omega t)$$

mit $\omega = \sqrt{D/m}$. Nimmt man an, daß die Schwingung zum Zeitpunkt $t = 0$ aus ihrer Ruhelage startet (Randbedingung: $x(0) = 0$), dann folgt $B = 0$ und $x(t)$ vereinfacht sich zu $x(t) = A\sin(\omega t)$. Zur Bestimmung von A benötigt man noch mindestens eine weitere Randbedingung wie z. B. die Auslenkung $x(t_2)$ zu einem zweiten Zeitpunkt $t_2 \neq 0$.

Die physikalische Bedeutung ist offensichtlich, denn A entspricht der Amplitude (der maximalen Auslenkung) und ω der Kreisfrequenz der Schwingung.

Insbesondere sei darauf hingewiesen, daß sich unter Einwirkung einer definierten harmonischen Kraft (mit der Kraftkonstanten D) immer nur ein ganz bestimmter Wert für die Schwingungsfrequenz ν einstellen kann. Zur Auffrischung seien nochmals die Beziehungen zwischen der Kreisfrequenz ω , der Periodendauer T_s (Zeit für eine volle Schwingung) und der Frequenz ν explizit genannt:

$$\omega = \frac{2\pi}{T_s} = 2\pi \nu \text{ und in unserem Fall } \omega = \sqrt{\frac{D}{m}}$$

⇒ Dies bedeutet das Einstellen einer festen Frequenz !

Einschub: Komplexe Zahlen:

Def: $z = a + ib$ und $i = \sqrt{-1}$

a wird als Realteil und b (nicht ib) als Imaginärteil der komplexen Zahl z bezeichnet, wobei a und b per Definition real sein müssen. Eine äquivalente Darstellung von komplexen Zahlen ist über trigonometrischen Funktionen möglich:

$$z = a + ib = r \cos \varphi + ir \sin \varphi = r(\cos \varphi + i \sin \varphi) = r e^{i\varphi}$$

Oder grafisch:

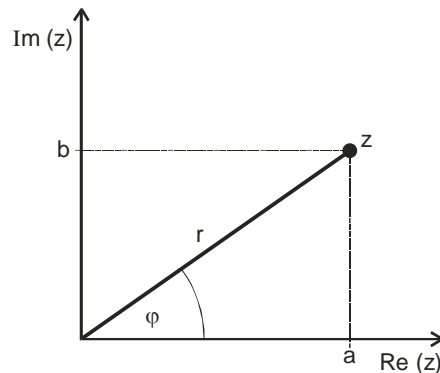


Abb. 4.2: Komplexe Zahlen

Dies läßt sich besonders anschaulich in der komplexen Zahlenebene (Bild rechts) verdeutlichen.

Die auf den ersten Blick vielleicht nicht offensichtliche Beziehung

$$\cos \varphi + i \sin \varphi = e^{i\varphi}$$

wird als Euler'sche Formel bezeichnet und erweist sich als äußerst praktisch für das Rechnen mit komplexen Zahlen. Diese Äquivalenz folgt direkt aus der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion bei Neusortierung der einzelnen Summanden.

4.2. Quantenmechanische Zustände / Interpretation der Wellenfunktion

Wir rufen zunächst die Zusammenhänge in Bezug auf elektromagnetische Strahlung in Erinnerung. Hier galt, daß das Amplitudenquadrat proportional der Intensität ist. In Analogie zur klassischen elektromagnetischen Strahlung muß dies nun derart erweitert werden, daß wir die physikalische Bedeutung der Wellenfunktion von Materiewellen (nach de Broglie) erklären bzw. und interpretieren können. Die entsprechenden Überlegungen stammen von Max Born, der als erster postulierte:

Die Wellenfunktion $\Psi(x)$ ist eine Amplitude, deren Quadrat $|\Psi(x)|^2$ proportional zur Wahrscheinlichkeit ist, daß sich ein Teilchen an einem bestimmten Ort (x) aufhält.

$$|\Psi(x)|^2 dx = \Psi^*(x) \Psi(x) dx \propto \text{Wahrscheinlichkeit das Teilchen am Ort } x \text{ zu finden}$$

Beispiel: Wahrscheinlichkeit $W(x_1, x_2)$, ein Teilchen mit der Wellenfunktion $\Psi(x)$ im Ortsraum zwischen x_1 und x_2 zu finden:

$$W(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} |\Psi(x)|^2 dx = \int_{x_1}^{x_2} \Psi^*(x) \Psi(x) dx$$

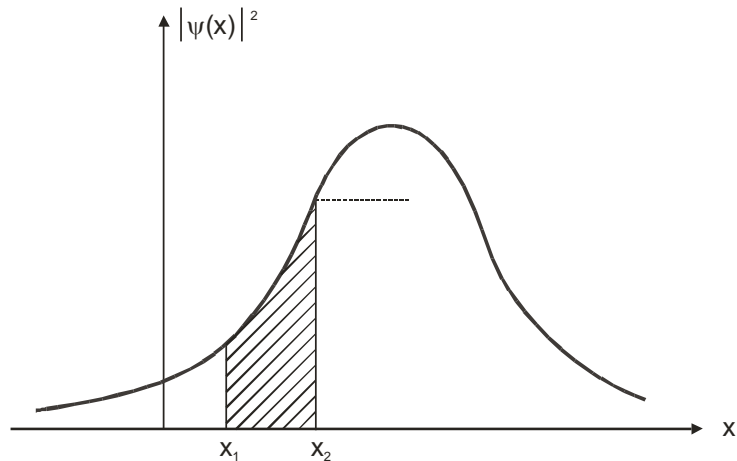


Abb. 4.3: Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens

Desweiteren muß eine physikalisch sinnvolle Wellenfunktion $\Psi(x)$ folgenden Minimalanforderungen genügen:

- $\Psi(x)$ muß eindeutig sein (nur dann hat die Wahrscheinlichkeit einen bestimmten Wert)
- $\Psi(x)$ muß stetig und quadratintegabel sein:

$$\left| \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx \right| = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) dx \right| < +\infty$$

- $\Psi(x)$ muß begrenzt sein (Teilchen muß sich irgendwo aufhalten)

Ist eine beliebige Funktion quadratintegabel, d.h. das obige Integral existiert und ist betragsmäßig kleiner als unendlich, dann kann man diese (Wellen-)funktion auch mit einem entsprechenden Faktor multiplizieren, um auf einen Wert von 1 für selbiges zu gelangen. Üblicherweise normiert man daher Wellenfunktionen auf einen Wert von 1 (siehe unten).

Exakt formuliert identifiziert man $\Psi(x)$ als die komplexe Wahrscheinlichkeitsamplitude und das Betragsquadrat $|\Psi(x)|^2$ als die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Teilchen am Ort x zu finden. $|\Psi(x)|^2$ ist natürlich immer reell !

Normierung und Quantisierung:

Wie oben schon angedeutet, lässt sich jede quadratintegrale Funktion normieren. Man kann daher ohne Einschränkung fordern:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) dx = 1$$

Dies lässt sich jederzeit erreichen, wenn man setzt

$$\Psi_{\text{normiert}}(x) = \frac{1}{\sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx}} \Psi(x)$$

wobei $\Psi(x)$ eine beliebige quadratintegrale, normierte oder auch nicht-normierte Wellenfunktion darstellt und $\Psi_{\text{normiert}}(x)$ dann die zugehörige normierte Wellenfunktion ist.

In Worten besagt die Normierung auf 1 das Folgende: Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen entlang der x -Achse (in 1-D) bzw. bei der Betrachtung von n -Dimensionen irgendwo im Raum zu finden, ist gleich 1.

Wir bezeichnen im Folgenden ein multidimensionales Raumelement allgemein mit $d\tau$, was im 3-Dimensionalen folglich einem $dx dy dz$ entspricht. Also:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,y,z)|^2 d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,y,z) \Psi(x,y,z) d\tau = 1$$

Bemerkung: Wie wir später sehen werden, folgt aus dieser Forderung unter anderem die Existenz von diskreten Lösungen (Eigenwerten) für gebundene Zustände und die Quantisierung von beobachtbaren physikalischen Größen (Observablen).

4.3. Operatoren

Def.: Als Operator bezeichnet man eine Rechenvorschrift, die auf eine reelle (komplexe) Funktion f (den Operanden) angewendet wird und wieder eine reelle (komplexe) Funktion ergibt.

Beispiele:

$$\hat{A} = \frac{\partial}{\partial x} ; \hat{A}f(x) = \frac{\partial f(x)}{\partial x}$$

$$\hat{B} = \sqrt{\quad} ; \hat{B}f(x) = \sqrt{f(x)}$$

a) Differentialoperatoren:

Gegeben sei z.B. eine skalare ortsabhängige Temperaturfunktion: $T = T(x, y, z)$.

Der Gradient (die erste Ableitung) an der Stelle (x, y, z) entspricht einem Vektor, der die Steigung/das Gefälle an dieser Stelle des Temperaturfeldes in alle Raumrichtungen wiedergibt. Der Vektor hat die folgenden Komponenten:

$$\text{grad}(T(x, y, z)) \equiv \frac{\partial T}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial T}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial T}{\partial z} \vec{e}_z \equiv \begin{pmatrix} \partial T / \partial x \\ \partial T / \partial y \\ \partial T / \partial z \end{pmatrix}$$

$$\left(= \vec{\nabla} T(x, y, z) \right)$$

der sogenannte Nabla-Operator, welcher insbesondere von Physikern sehr gerne benutzt wird. Als Warnung: man sollte nicht allzu leichtsinnig mit ihm umgehen, wenn man nicht ein fundiertes mathematisches Grundwissen besitzt.

Die Bezeichnung als grad ist die mathematisch korrektere, wenn man von einem skalaren Feld ausgeht. Man kann den Nabla-Operator auch in anderen Bedeutungen kennenlernen, abhängig davon, auf was er wirkt!. Man kann den Nabla-Operator auch auf Vektorfelder \vec{A} anwenden. Dies kann formal als Dot bzw. Punkt-Produkt $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(x, y, z) \equiv \text{div } \vec{A}(x, y, z)$ – der sogenannten Divergenz eines Vektorfeldes – oder als Vektorprodukt $\vec{\nabla} \times \vec{A}(x, y, z) \equiv \text{rot } \vec{A}(x, y, z)$ – der sogenannten Rotation eines Vektorfeldes – geschrieben werden. Das Ergebnis der Anwendung der Divergenz ist dabei immer ein Skalar, im Gegensatz zur Anwendung des Gradienten oder der Rotation, die immer einen Vektor liefern! Weiterhin kann man „kompliziertere“ Richtungsableitungen

$\vec{a} \vec{\nabla} \vec{A}(x, y, z) = \dots?$ und $\vec{a} \vec{\nabla} B(x, y, z) = \dots?$ mit dem Nabla-Operator bilden, für die es „nicht-triviale“ Rechenregeln zu beachten gilt!!

Als besonderes „Schmankerl“ ziehen wir die Definition des Laplace-Operators Δ als „Quadrat des Nabla-Operators“ an dieser Stelle vor. Formal läßt sich das folgendermaßen schreiben:

$$\Delta F(x, y, z) \equiv \vec{\nabla}(\vec{\nabla}F(x, y, z)) = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial x} \\ \frac{\partial F}{\partial y} \\ \frac{\partial F}{\partial z} \end{pmatrix} = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial z^2}$$

$$= \vec{\nabla}^2 F(x, y, z)$$

Man definiert den Laplace-Operator exakter als:

$$\Delta F(x, y, z) \equiv \text{div} (\text{grad} F(x, y, z))$$

Der Laplace-Operator ist folglich eine reell/komplex-wertige Funktion. Die Anwendung des Laplace-Operators liefert immer ein skalares Ergebnis, keinen Vektor.

b) Produkte von Operatoren und Vertauschungsrelationen:

Im allgemeinen darf die Reihenfolge der Anwendung von Operatoren nicht vertauscht werden, d.h.: Operatoren kommutieren nicht!! Betrachtet man das „Produkt“ zweier Operatoren, dann ist dies als eine „Hintereinander“-Ausführung zu verstehen:

$$\hat{A} \hat{B} F(r) = \hat{A} (\hat{B} F(r))$$

Von überragender Bedeutung in der Quantenmechanik ist dabei das Wissen um die Vertauschungsrelationen zwischen Operatoren. Üblicherweise berechnet/beschreibt man diese mit dem Kommutator. Man definiert die Vertauschungs- bzw. Kommutator-Klammer als:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \text{ zu verstehen als } [\hat{A}, \hat{B}] F(r) = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) F(r)$$

Sollte der Kommutator identisch für jede beliebige Funktion verschwinden ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$), so vertauschen die beiden Operatoren. Dies bedeutet wiederum, siehe weiter unten, daß die zugehörigen physikalischen Meßgrößen gleichzeitig exakt meßbar sind (ohne Heisenberg'sche Unschärfe!) und man die Reihenfolge ihrer

Anwendung vertauschen darf ohne das Resultat zu verändern. Als Beispiel sind hier die Vertauschungsrelationen zwischen Ort und Impuls aufgeführt:

$$\begin{aligned} [\hat{p}_j, \hat{x}_k] &= -i\hbar \text{ für } j = k \text{ (} j, k = x, y, z) \\ [\hat{p}_j, \hat{x}_k] &= 0 \text{ für } j \neq k \text{ (} j, k = x, y, z) \\ [\hat{p}_j, \hat{p}_k] &= 0 \text{ für alle } j, k \\ [\hat{x}_j, \hat{x}_k] &= 0 \text{ für alle } j, k \end{aligned}$$

4.4. Eigenwertgleichungen

Def.: Ist der Effekt von \hat{A} auf $f(x)$, $f(x)$ mit einer Konstanten zu multiplizieren, so ist $f(x)$ eine **Eigenfunktion** und die Konstante a ist der dazugehörige **Eigenwert**.

$$\hat{A} f(x) = a f(x)$$

Beispiele: Eigenfunktionen $f_i(x)$ und Eigenwerte λ_i zum Differentialoperator $\hat{A} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$. Zu lösen ist die Eigenwertgleichung:

$$\frac{\partial^2 f_i(x)}{\partial x^2} = \lambda_i f_i(x)$$

Wir „erraten“ folgende Eigenfunktion $f(x) = \sin(ax)$ und prüfen:

$$\hat{A} f(x) = \frac{\partial^2 \sin(ax)}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} (a \cos(ax)) = -a^2 \sin(ax) = \lambda f(x)$$

Die Funktion $\sin(ax)$ ist also Eigenfunktion (EF) zum Differentialoperator $\partial^2 / \partial x^2$ mit einem zugehörigen Eigenwert (EW) von $-a^2$. Weitere Eigenfunktionen zum Differentialoperator $(\partial^2 / \partial x^2)$ und ihre Eigenwerte:

| (EF:) $f_i(x)$ | (EW:) λ |
|----------------|-----------------|
| $\sin(ax)$ | $-a^2$ |
| $\cos(ax)$ | $-a^2$ |
| $\exp(ax)$ | $-a^2$ |

Wenn zu einem Eigenwert (hier $-a^2$) mehrere Eigenfunktionen gehören, so spricht man von Entartung. Dies bedeutet anschaulich bei Betrachtung des Hamiltonoperators: Mehrere verschiedene Zustände haben die gleiche Energie.

4.5. Postulate der Quantenmechanik

- a) Jeder Zustand eines dynamischen Systems von N Teilchen wird vollständig beschrieben durch eine (komplexe) Wellenfunktion:

$$\Psi = \Psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, t)$$

Dabei ist die Größe $\Psi^* \Psi d\tau$ proportional zur Wahrscheinlichkeit, daß zur Zeit t die Koordinate q_1 einen Wert zwischen $q_1 + dq_1, \dots$ usw. hat. Man interpretiert Ψ als Wahrscheinlichkeitsamplitude und $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ als Wahrscheinlichkeitsdichte.

- b) Observable (physikalisch meßbare Größen) entsprechen hermiteschen Operatoren. Man nennt einen Operator hermitesch (oder selbstadjungiert), wenn gilt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^* (\hat{A} f) d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{A} f)^* f d\tau$$

Insbesondere weisen Hermitesche Operatoren ein vollständiges reelles Eigenwertspektrum auf.

- c) Wenn \hat{A} der einer meßbaren physikalischen Größe entsprechende (hermitesche) Operator ist und wenn der Zustand Ψ_i eine Eigenfunktion von \hat{A} ist, d.h.:

$$\hat{A} \Psi_i = a_i \Psi_i$$

dann ist Ψ_i ein Eigenzustand dieses Operators mit dem Eigenwert a_i und a_i ist gleichzeitig der Wert dieser physikalisch scharf meßbaren Größe (Observable). Jede Messung dieser physikalischen Größe, zugehörig zum Operator \hat{A} , liefert immer exakt den Wert a_i solange sich das System im Zustand Ψ_i befindet.

- d) Ist ein Zustand Ψ_j keine Eigenfunktion des Operators \hat{A} , dann läßt sich die zugehörige physikalische Größe nicht exakt bestimmen (es gibt keinen Eigenwert zu Ψ_j , da Ψ_j keine Eigenfunktion!). In diesem Fall läßt sich aber ein

Erwartungswert der physikalischen Größe für diesen Zustand Ψ_j angeben. Jede physikalische Einzelmessung liefert dann einen anderen Meßwert, deren Verteilung um diesen Mittelwert (den Erwartungswert) schwankt. Der Erwartungswert läßt sich berechnen als:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi d\tau}$$

Es sei darauf hingewiesen, daß bei normierten Wellenfunktionen der Nenner gleich 1 wird.

4.6. Schrödinger Gleichung

4.6.1. Formaler Ansatz

Wir betrachten zu einem festen Zeitpunkt t die wellenförmige Verteilung einer Funktion $A(x,t)$ entlang der x -Achse:

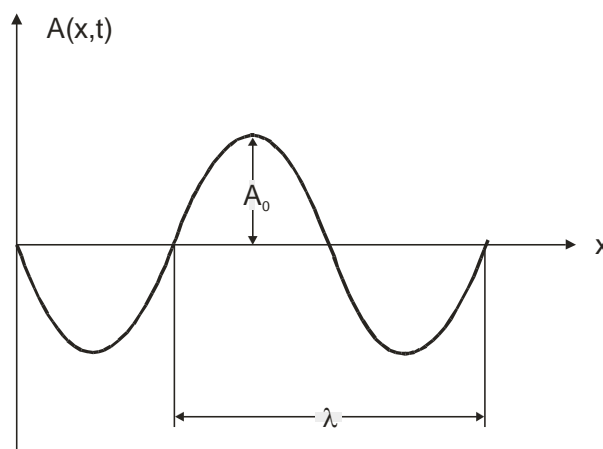


Abb. 4.4: Wellenförmige Funktion mit charakteristischen Größen

Im Jahre 1926 stellte der Österreicher Erwin Schrödinger eine Gleichung auf, die der klassischen Schwingungsmechanik formal ähnlich ist und mit der die Wellenfunktion Ψ eines Teilchens beschrieben werden kann:

$$\Psi = \Psi_0 \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

Mit Hilfe der durch De Broglie ermittelten Beziehung zwischen Impuls und Wellenlänge $\lambda = h/p$ ergibt sich weiter

$$\Psi = \Psi_0 \sin\left(\frac{2\pi px}{h}\right) = \Psi_0 \sin\left(\frac{px}{\hbar}\right)$$

Die dieser Wellengleichung zugehörige Differentialgleichung hat die Form

$$\Psi'' + A\Psi = 0 \quad \text{mit} \quad A = \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2$$

Zum Beweis differenzieren wir die oben definierte Wellenfunktion zweimal nach x und erhalten

$$\Psi' = \left(\frac{p}{\hbar}\right) \Psi_0 \cos\left(\frac{px}{\hbar}\right) \quad \text{bzw.} \quad \Psi'' = -\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 \Psi_0 \sin\left(\frac{px}{\hbar}\right) = -\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 \Psi$$

Also gilt

$$\Psi'' + \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 \Psi = 0$$

Nun können wir den Impuls p mit Hilfe der Gesamtenergie E ausdrücken. Da

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

so ist $p^2 = 2m(E - V)$, und es folgt

$$\Psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi = 0 \quad \text{bzw.} \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi'' + V\Psi = E\Psi$$

Dies ist die sog. zeitunabhängige Schrödingergleichung, hier geschrieben in einer Dimension mit $\Psi'' = d^2\Psi/dx^2$. Im dreidimensionalen Fall gilt

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi = 0$$

mit $\Delta = \left(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2\right)$ als Laplace-Operator.

Die oben bereits genannte Wellenfunktion $\Psi = \Psi_0 \sin(px/\hbar)$ hat in komplexer Schreibweise die Form

$$\Psi = \Psi_0 \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right)$$

Damit gilt für ihre eindimensionale Ortsableitung

$$\Psi' = \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{ip}{\hbar} \Psi_0 \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right) = \frac{ip}{\hbar} \Psi$$

Wegen der formalen Identität von $\partial \Psi / \partial x$ und $(ip/\hbar)\Psi$ kann der Impulsoperator (p) als Differentialoperator folgendermaßen geschrieben werden:

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Setzt man dies in den Ausdruck für die Gesamtenergie, die sog. Hamiltonfunktion

$H_x = E_{\text{kin}} + V(x) = p^2/2m + V(x)$ ein, so folgt analog für den Hamilton-Operator

$$H_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad \text{bzw.} \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z) \quad (\text{in 3 Dimensionen})$$

Nach Einsetzen in die Schrödingergleichung folgt daraus

$$H\Psi = E\Psi$$

In dieser Form ist die Schrödingergleichung eine sog. Eigenwertgleichung. D.h. die Anwendung des Operators H auf die Wellenfunktion Ψ ergibt die Wellenfunktion selbst multipliziert mit einem „Eigenwert“ (E) für die Energie.

4.6.2. Anwendungen auf einfache Modellsysteme

Freies Teilchen ($V = 0$)

Ein grundlegendes Verständnis der Schrödingergleichung gewinnt man leicht durch eine Anwendung auf einfache physikalische Modellsysteme. Hierzu gehören (i) das freie Teilchen und (ii) das quasi-freie Teilchen, d.h. ein solches, das nur in bestimmten Bereichen der Koordinate als frei betrachtet werden kann. Beispiele sind die Potentialschwelle (a) sowie der Potentialtopf mit endlich (b) und unendlich (c) hohen Wänden (siehe nachfolgende Zeichnung).

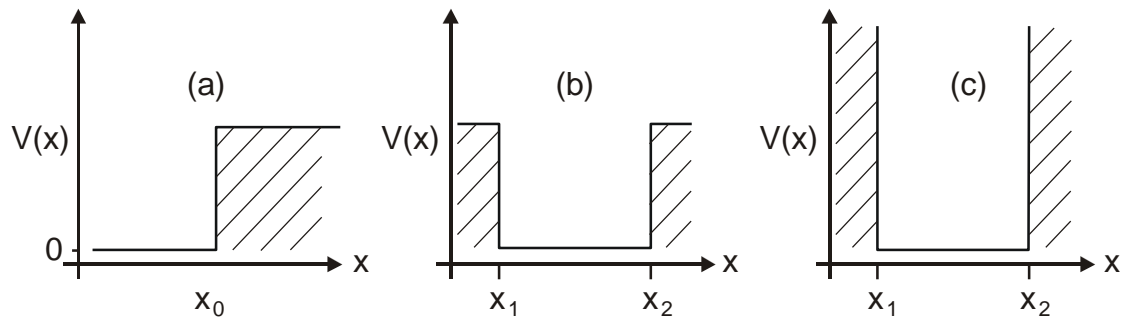


Abb. 4.5: Potentialverhältnisse für ein quasi-freies Teilchen in der Nähe einer Potentialschwelle (a) und im Potentialtopf (b),(c)

Die Schrödingergleichung für ein freies Teilchen – ebenso wie die für den potentialfreien Teil des quasi-freien Teilchen – lautet:

$$\Psi'' + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi = 0$$

Ihre Lösung ist

$$\Psi = \Psi_0 \sin\left(\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x\right) = \Psi_0 \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) = \Psi_0 \sin(kx)$$

wobei der rechte Teil der Gleichung die De Broglie-Beziehung wiedergibt und k der sog. Wellenvektor ist. Da keine Randbedingungen vorliegen, sind für k bzw. λ alle Werte zulässig.

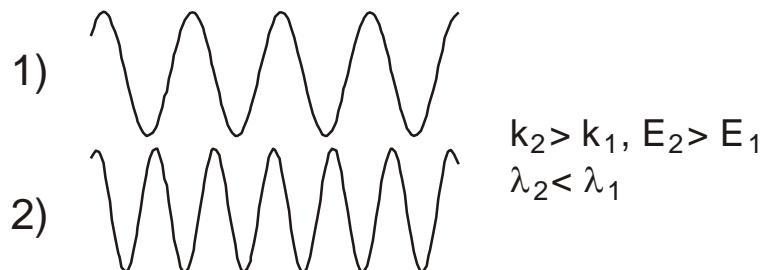


Abb. 4.6: Lösungen der Schrödinger-Gleichung für die Bewegung eines Teilchens im potentialfreien Raum

Damit kann ein Teilchen im potentialfreien Raum alle Energien (auch $E = 0$) annehmen. Der Übergang zwischen den Zuständen ist kontinuierlich (keine Quantelung!).

Teilchen im Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden (1D-Kasten)

Wir betrachten die in der obigen Abbildung gezeigte Situation des Teilchens im unendlich tiefen Potentialtopf der Breite a . Wegen $V=\infty$ an den Rändern gilt $\Psi(x=0) = \Psi(x=a) = 0$.

Die Lösung der Schrödingergleichung für ein freies Teilchen

$$\Psi = A \sin\left(\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} x\right)$$

muß wegen der o.g. Randbedingungen deshalb die Bedingung

$$\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} a = n\pi \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3 \dots \text{ (Quantenzahlen)}$$

erfüllen. D.h. es sind nur solche Wellenfunktionen erlaubt, die an den Rändern verschwinden (stehende Wellen).

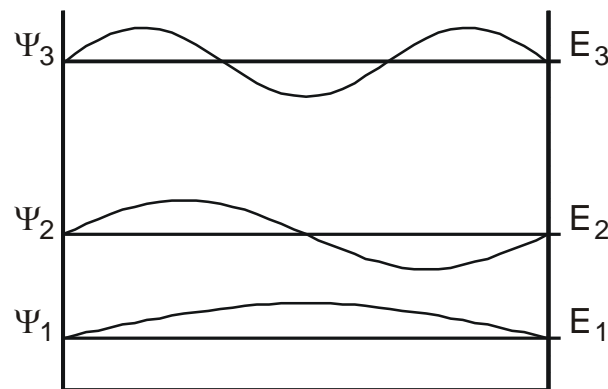


Abb. 4.7: Erlaubte Wellenfunktionen und Energien eines Teilchens im 1-dimensionalen Kasten

Für die erlaubten Energiezustände folgt deshalb:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2$$

Das Ergebnis des „Einsperrens“ eines freien Teilchens in einen Potentialtopf ist deshalb die Erzeugung von gequantelten Energiezuständen. Wegen $E_n \propto a^{-2}$ wird der Abstand der Energiezustände mit der Breite des Potentialtopfs kleiner.

Teilchen im 2D-Kasten

Für den zweidimensionalen Fall (Teilchen bewegt sich potentialfrei innerhalb eines beschränkten Flächengebiets) lautet die Schrödinger-Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi = 0$$

Die Lösung dieser Gleichung läßt sich durch *Separation der Variablen* ermitteln. Mit dem naheliegenden Ansatz $\Psi(x, y) = Y(y) \cdot X(x)$ folgt zunächst

$$XY'' + YX'' + \frac{2m}{\hbar^2} EXY = 0$$

Division durch XY ergibt

$$\frac{Y''}{Y} + \frac{X''}{X} + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$

Da Y''/Y nicht von x und X''/X nicht von y abhängen, und da die Summe von beiden konstant, nämlich $-2mE/\hbar^2$, sein muß, gilt:

$$\frac{Y''}{Y} = f(y) \quad \text{bzw.} \quad \frac{X''}{X} = f(x)$$

Also ist

$$\frac{Y''}{Y} = -\frac{2m}{\hbar^2} E_y \quad \text{bzw.} \quad \frac{X''}{X} = -\frac{2m}{\hbar^2} E_x$$

Für die Gesamtenergie gilt $E = E_x + E_y$. Unter Berücksichtigung der Randbedingungen auf einem Flächenelement der Kantenlängen a und b ($X(0) = 0, X(a) = 0, Y(0) = 0, Y(b) = 0$) lauten die Wellenfunktionen:

$$\Psi_{n_1, n_2} = X(x)Y(y) = A \sin\left(\left(\frac{2mE_{n_1}}{\hbar^2}\right)^{1/2} x\right) \times B \sin\left(\left(\frac{2mE_{n_2}}{\hbar^2}\right)^{1/2} y\right)$$

mit der Gesamtenergie

$$E_{n_1, n_2} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{n_1 \pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n_2 \pi}{b}\right)^2 \right]$$

Teilchen im 3D-Kasten

Auch für diese Betrachtung gilt wieder, dass $V = 0$ im Kasten und $V = \infty$ außerhalb des Kastens. Die Schrödinger Gleichung lautet in diesem Falle:

$$\Delta \Psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi = 0$$

$$\text{mit } \Delta\Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$$

Die Lösung erfolgt analog zum 1D-Problem. Beim 1D-Kasten wurde gefunden, dass es eine Quantenbedingung der Form $\alpha a = n\pi$ gibt.

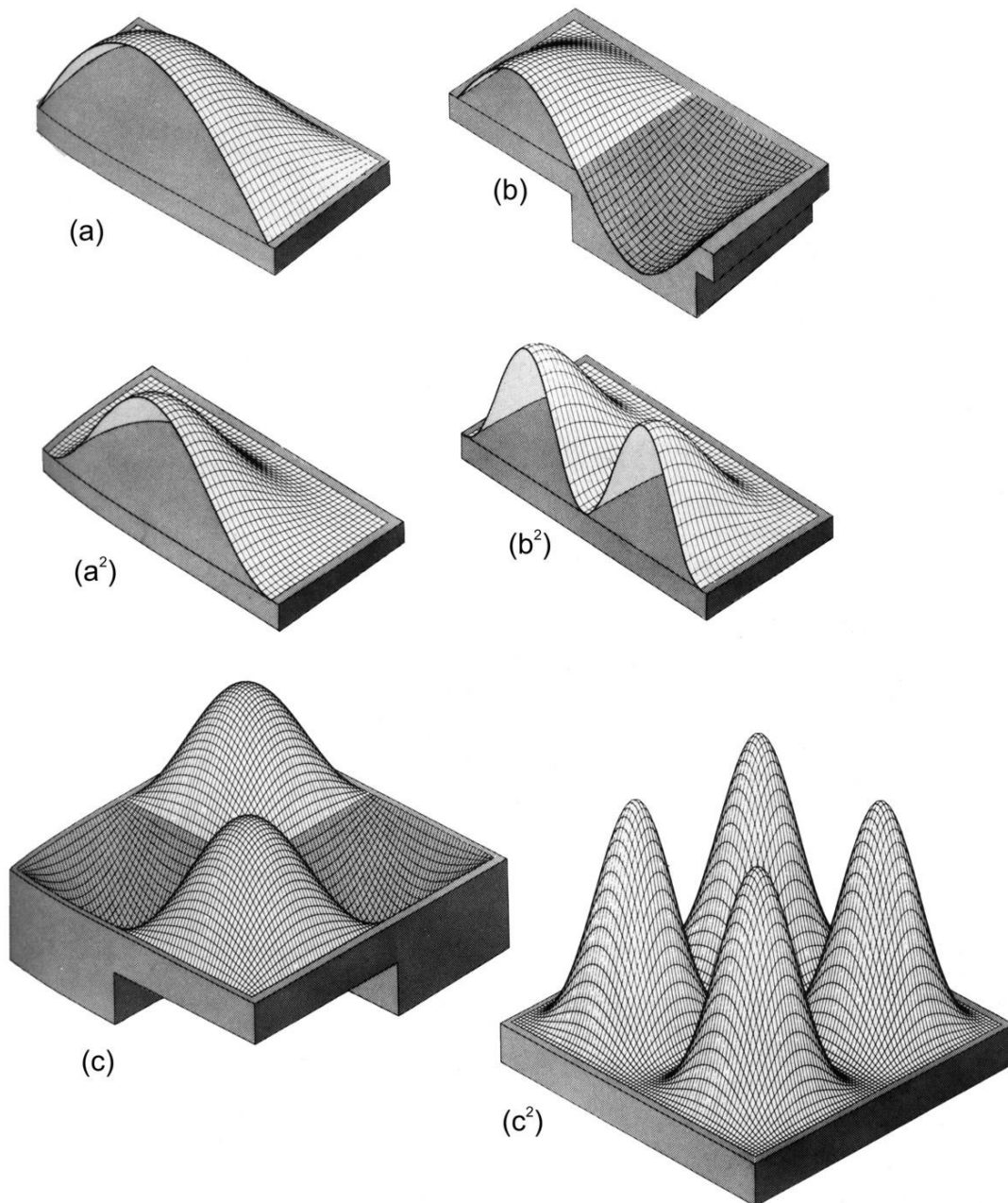


Abb. 4.8: Wellenfunktionen und die Wahrscheinlichkeiten für ein Teilchen in einer rechteckigen Ebene. (a) Schnitt durch $\Psi_{1,1}$; (b) Schnitt durch $\Psi_{2,1}$ (Rotation um 90° liefert $\Psi_{1,2}$); (c) $\Psi_{2,2}$. Die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichten sind mit (a²), (b²) und (c²) bezeichnet. Die Schnitte geben jeweils den halben Bereich an.

Damit ergibt sich auch eine Quantenbedingung für den Impuls p_x :

$$p_x = \alpha \hbar = \hbar \frac{n \pi}{a}$$

Aus diesen Überlegungen folgt für den 3-dimensionalen Fall:

- Für die Impulse:

$$p_x = \frac{n_1 \hbar \pi}{a}; p_y = \frac{n_2 \hbar \pi}{b}; p_z = \frac{n_3 \hbar \pi}{c} \quad (\text{wobei } n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots)$$

- Für die Energie-Eigenwerte:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right)$$

- Für die Wellenfunktionen (nach Variablentrennung):

$$X(x) = A_x \sin\left(\frac{n_1 \pi}{a} x\right)$$

$$Y(y) = A_y \sin\left(\frac{n_2 \pi}{b} y\right)$$

$$Z(z) = A_z \sin\left(\frac{n_3 \pi}{c} z\right)$$

und für die Gesamtwellenfunktion $\Psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$

$$\Psi(n_1, n_2, n_3) = C \sin\left(\frac{n_1 \pi}{a} x\right) \cdot \sin\left(\frac{n_2 \pi}{b} y\right) \cdot \sin\left(\frac{n_3 \pi}{c} z\right)$$


Für den Sonderfall des *kubischen Kastens* (Würfel) gilt: ($a = b = c$) und damit

$$E = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

Das heißt, die Gesamtenergie ist gleich für verschiedene Kombinationen von n_1, n_2 und n_3 .

Aus diesem Grund gibt es eine sogenannte *Entartung*.

| E_g (in Einheiten von $E = h^2/(8ma^2)$) | | Entartungsfaktor (g) |
|---|-------------------------|----------------------|
| 14E ₁ | 123 321 231 132 213 312 | 6 |
| 12E ₁ | 222 | 1 |
| 11E ₁ | 113 131 311 | 3 |
| 9E ₁ | 122 212 221 | 3 |
| 6E ₁ | 211 121 112 | 3 |
| niedrigste Energie | 3E ₁ 111 | 1 |



 Kombinationen von $n_1, n_2,$
 und n_3

Tabelle: Gesamtenergien für verschiedene Kombinationen der Quantenzahlen n_1, n_2, n_3 und Entartungsfaktoren für den kubischen Kasten (Würfel).

5. Quantenmechanik einfacher physikalisch-chemischer Systeme

5.1. Harmonischer Oszillator

5.1.1. Klassische Behandlung

Zur Verdeutlichung der Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls wird das Modell des harmonischen Oszillators benutzt.

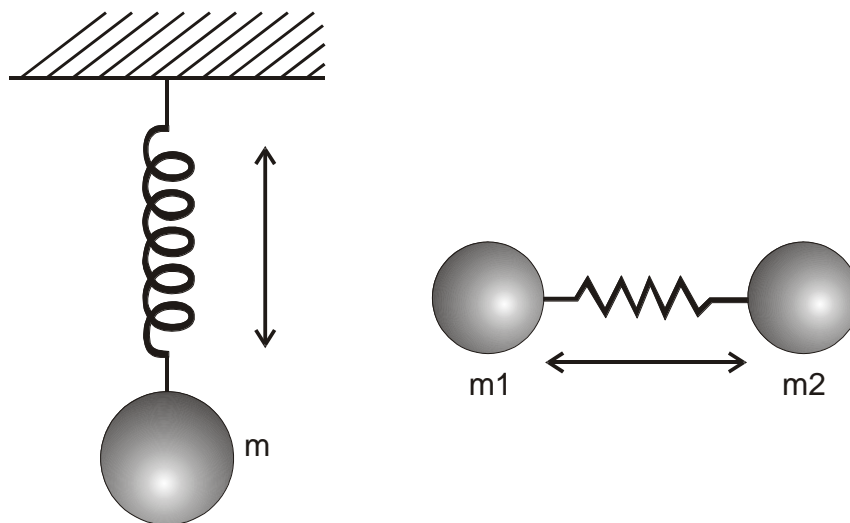


Abb. 5.1: Beispiele schwingender Systeme

Die Ursache der harmonischen Schwingung ist das Hooke'sche Gesetz, wonach die Rückstellkraft proportional zur Auslenkung ist.

$$F = -Dx \quad \text{mit } D: \text{ Kraftkonstante}$$

Für die potentielle Energie gilt:

$$V = -\int F dx = +\int Dx dx = \frac{1}{2} Dx^2$$

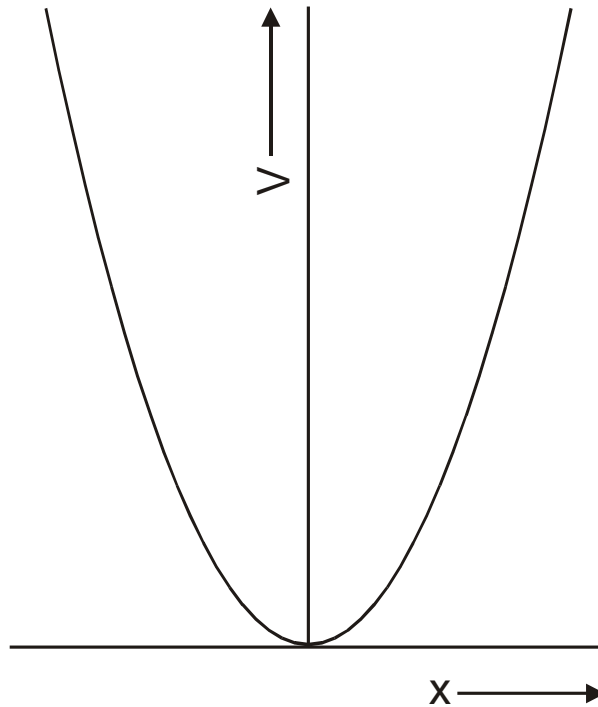


Abb. 5.2: Potentialschema eines harmonischen Oszillators

Zur Herleitung der Schwingungsgleichung benutzt man das Newton'sche Kraftgesetz:

$$F = m b = m \frac{d^2 x}{dt^2}$$

Verknüpfung mit dem Hook'schen Gesetz ergibt

$$-D x = m \frac{d^2 x}{dt^2}$$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{D}{m} x = 0$$

Dieser Ausdruck ist eine Differentialgleichung von der Form:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + k^2 x = 0$$

Ihre Lösungen sind:

$$x = A \sin(k t) = A \sin\left(\sqrt{\frac{D}{m}} t\right)$$

Nebenbemerkung: Die cos-Funktion ($B \cos(k t)$) fällt weg, da $x = 0$ für $t = 0$ sein muss.

Schwingungsfrequenz $\nu_0 = \frac{1}{t_s}$

Die Sinusfunktion wiederholt sich (das heißt der Ausschlag erreicht seinen gleichen Wert), wenn das Argument gleich 2π wird. Daher ist:

$$2\pi = \sqrt{\frac{D}{m}} t_s \Rightarrow t_s = 2\pi \sqrt{\frac{m}{D}}$$

Somit gilt für die Schwingungsfrequenz $\nu_0 = \frac{1}{t_s}$:

$$\nu_0 = \frac{1}{t_s} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m}}$$

Einführung reduzierter Größen

Bislang haben wir nur die Bewegung einer Masse in x-Richtung betrachtet. Im Falle eines Moleküls haben wir es aber mit der Bewegung von 2 Massen relativ zueinander zu tun:

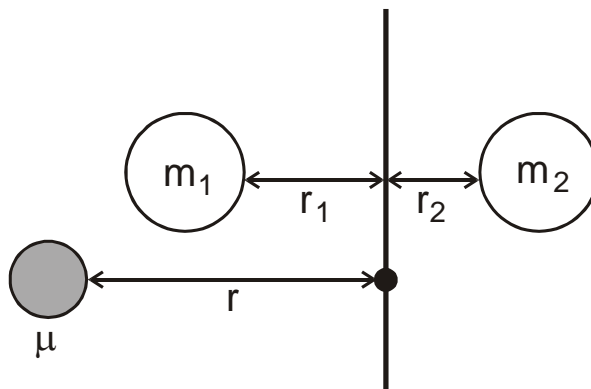


Abb. 5.3: Schwerpunkt und reduzierte Masse

Das Kraftgesetz lautet jetzt:

$$-D(r - r_0) = m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} \quad (*)$$

wobei:

$$r = r_1 + r_2$$

Mit der Schwerpunktsbedingung: $m_1 r_1 = m_2 r_2$ folgt:

$$r_1 = \frac{m_2 r_2}{m_1} \quad r = \frac{m_2}{m_1} r_2 + r_2 = r_2 \left(\frac{m_2 + m_1}{m_1} \right)$$

$$r_2 = r \left(\frac{m_1}{m_2 + m_1} \right)$$

Setzt man diesen Ausdruck für r_2 in (*) ein, so erhält man:

$$-D(r - r_0) = \frac{m_2 m_1}{m_2 + m_1} \frac{d^2 r}{dt^2} = \mu \frac{d^2 r}{dt^2} \quad \text{wobei: } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Das heißt alle Gleichungen gelten für ein zweiatomiges Molekül, wenn wir lediglich m durch μ ersetzen. Insbesondere gilt auch für die Schwingungsfrequenz

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{\mu}}$$

5.1.2. Schrödinger-Gleichung für harmonischen Oszillator

Allgemeine Erwartungen

Das sich bewegende Teilchen ist in einem symmetrischen Potential eingeschlossen. Das sind analoge Bedingungen wie analog für das Teilchen im 1-dimensionalen Kasten. Es sollte also Randbedingungen geben und die Energie sollte gequantelt sein.

Die Wellenfunktionen sollten denen des Teilchens im Kasten ähneln, aber die Amplituden werden bei großen Auslenkungen nicht so schnell gegen Null gehen, weil das Potential nur mit x^2 und nicht unendlich schnell anwächst.

Formale Behandlung

Die Schrödinger Gleichung für ein Teilchen der reduzierten Masse μ im Potentialfeld

$V(x) = \frac{1}{2} D x^2$ lautet:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} D x^2 \right) \Psi = 0$$

Diese Differentialgleichung ist nicht mehr trivial zu lösen, da im linearen Term von Ψ nochmal das Argument x^2 auftaucht.

Zunächst wird deshalb das Verhalten bei großem x untersucht bei dem $\Psi(x) \rightarrow 0$ gehen muss (sogenannte *asymptotische Lösung*).

Für $x \rightarrow \infty$ ist $-\frac{1}{2}Dx^2 \gg E$ woraus folgt

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{\mu}{\hbar^2} (Dx^2) \Psi = 0$$

Lösungsansatz: $\Psi = \exp\left(-\frac{\beta}{2}x^2\right)$

$$\text{Probe: } \frac{d\Psi}{dx} = -\beta x \exp\left(-\frac{\beta}{2}x^2\right)$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = +\beta^2 x^2 \exp\left(-\frac{\beta}{2}x^2\right) - \beta \exp\left(-\frac{\beta}{2}x^2\right)$$

$$\approx \beta^2 x^2 \exp\left(-\frac{\beta}{2}x^2\right) \text{ für genügend große } x$$

$$\text{und damit } \frac{d^2\Psi}{dx^2} = \beta^2 x^2 \Psi$$

Der Koeffizientenvergleich führt auf:

$$\beta^2 = \frac{D\mu}{\hbar^2} \quad \text{und damit } \beta = \pm \frac{1}{\hbar} \sqrt{D\mu}$$

Hiervon kann nur die positive Lösung die Randbedingung $\Psi \rightarrow 0$ für $x \rightarrow \infty$ erfüllen, sodass die zugehörige Wellenfunktion lautet:

$$\Psi = A \exp\left(-\frac{1}{2\hbar} \sqrt{\mu D} x^2\right)$$

Wie gewinnen wir die zugehörige Energie?

Dafür probieren wir, ob die oben angegebene Lösung auch für endliche x , das heißt wenn

$-\frac{1}{2}Dx^2$ nicht mehr $\gg E$ ist, gilt, und die Schrödinger-Gleichung die vollständige Form

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2}Dx^2\right) \Psi = 0$$

hat.

Mit der eingesetzter Wellenfunktion $\Psi = \exp\left(-\frac{\beta}{2}x^2\right)$ und der oben angegebenen 2.

Ableitung folgt:

$$\underbrace{\beta^2 x^2 \exp\left(-\frac{\beta}{2}x^2\right) - \beta \exp\left(-\frac{\beta}{2}x^2\right) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}Dx^2\right) \exp\left(-\frac{\beta}{2}x^2\right)}_{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}} = 0$$

e-Funktion kürzen und umformen liefert:

$$\begin{aligned} \beta^2 x^2 - \beta + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}Dx^2\right) &= 0 \\ x^2\left(\beta^2 - \frac{\mu}{\hbar^2}D\right) - \beta + \frac{2\mu E}{\hbar^2} &= 0 \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist nur erfüllt, wenn

i) $\beta^2 = \left(\frac{\mu}{\hbar^2}\right)D$ (siehe oben) und

ii) $\beta = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$

Hieraus folgt für die Energie:

$$E = \frac{\beta \hbar^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{\hbar} \sqrt{D\mu} \right) = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{D}{\mu}} = \frac{1}{2} h \nu_0$$

Dies ist die sogenannte *Nullpunktsenergie*, die niedrigste Energie, die ein quantenmechanischer Oszillator annehmen kann.

Allgemeine Lösung

Das Ergebnis erhält man in der Form eines Produktes aus einer Potenzreihe $H(x)$ und dem Faktor, der das asymptotische Verhalten richtig wiedergibt. Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung liefert unter Berücksichtigung der Randbedingungen folgende Eigenfunktionen:

$$\Psi_0 = N_\nu H_\nu(x) \exp\left(-\frac{\beta}{2}x^2\right)$$

Dabei ist ν eine Quantenzahl und $H_\nu(x)$ sind die sogenannten Hermiteschen Polynome.

| v | $H_v(x)$ |
|-----|--|
| 0 | 1 |
| 1 | $2\sqrt{\beta} x$ |
| 2 | $4\beta x^2 - 2$ |
| 3 | $8\beta^{\frac{3}{2}} x^3 - 12\beta^{\frac{1}{2}} x$ |

mit $\beta = \frac{1}{\hbar} \sqrt{D\mu}$; N_v sind Normierungsfaktoren.

Die Einhaltung der Randbedingung führt auf:

$$\frac{2\mu E_v}{\hbar^2} = \beta(2v+1) \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Daraus folgt:

$$E_v = \frac{\hbar^2}{2\mu} \beta(2v+1) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{\hbar} \sqrt{D\mu} \right) (2v+1) = \hbar \sqrt{\frac{D}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

und mit $v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{\mu}}$

$$E_v = h v_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Die Terme, das heißt die Abstände der Energiezustände berechnen, sich daraus zu

$$E_{v+1} - E_v = h v_0 \left[\left(v + \frac{3}{2} \right) - \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] = h v_0$$

und sind somit äquidistant.

Eigenschaften der Lösungen

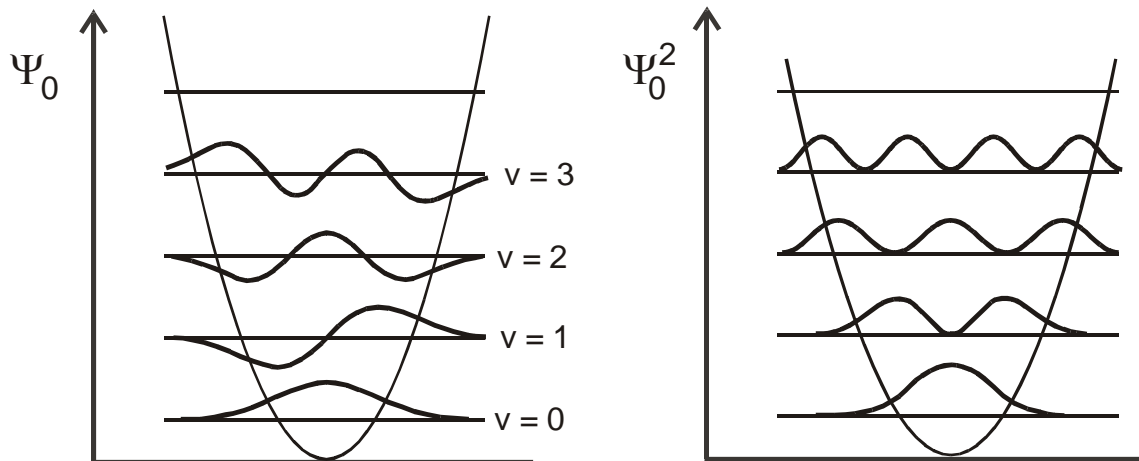


Abb. 5.4: Energieniveaus, Wellenfunktionen und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des harmonischen Oszillators

- Energieniveaus sind äquidistant
- Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist $\neq 0$ auch außerhalb der Potenzialgrenzen
- Mittlere Auslenkung

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* x \Psi dx = 0$$

$\langle x \rangle = 0$, was man direkt aus der Symmetrie der Wellenfunktion schließen kann.

- Mittlere quadratische Auslenkung

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* x^2 \Psi dx = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar (\mu D)^{-\frac{1}{2}}$$

- Mittlere potentielle Energie

$$V(x) = \frac{1}{2} D x^2$$

$$\langle V(x) \rangle = \frac{1}{2} \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \left(\frac{D}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar v_0$$

$$\langle V(x) \rangle = \frac{1}{2} E_v$$

Die potentielle Energie ist damit die Hälfte der Gesamtenergie

Es muss also gelten $\langle V(x) \rangle = \langle T(x) \rangle$ Die potentielle Energie ist gleich der kinetischen Energie.

Anharmonischer Oszillator

Realistische Potentiale von Molekülen sind nicht harmonisch, sondern haben eine Dissoziationsgrenze. Man unterscheidet dabei die sogenannte spektroskopische Dissoziationsenergie (D_e) von der thermodynamischen (D_0) ($D_e = D_0 + \frac{1}{2}h\nu_e$)

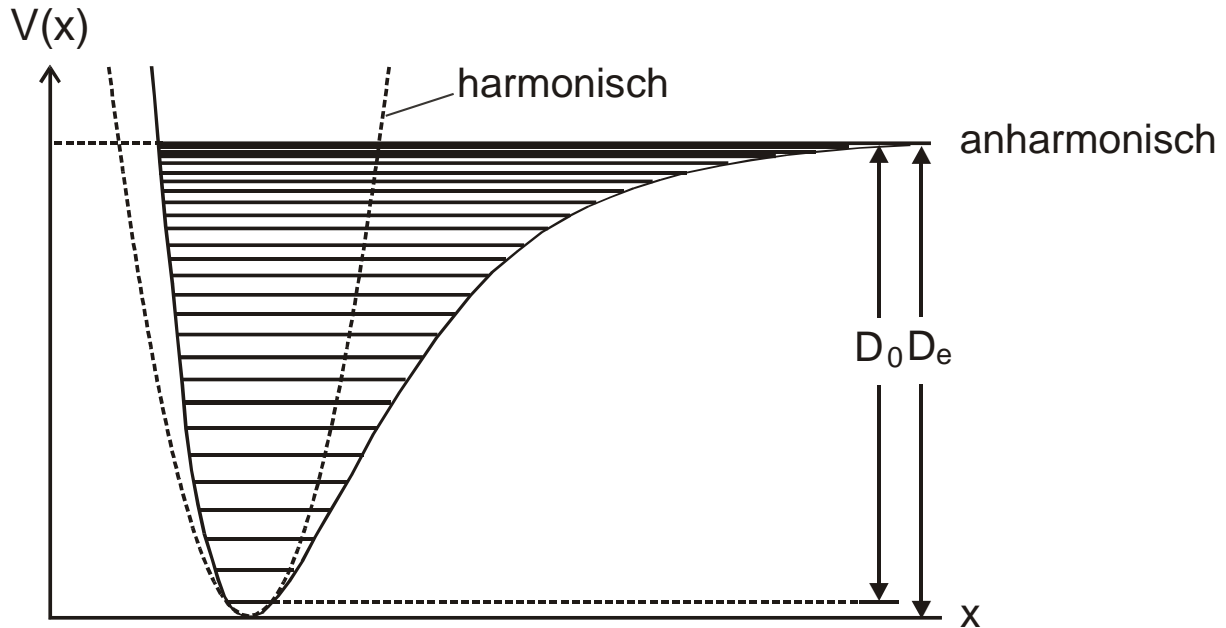


Abb. 5.5: Realistische Potentialform des anharmonischen Oszillators

Typischerweise wird der Verlauf der potentiellen Energie des anharmonischen Oszillators durch eine der folgenden Formen beschrieben:

- Morse-Potential

$$V(x) = D_e \left[1 - \exp(-\alpha(x - x_e)) \right]^2$$

In diesem Ausdruck ist D_e die Dissoziationsenergie. Zwischen α und D_e besteht der

Zusammenhang $\alpha = \pi \nu_e \left(\frac{2\mu}{D_e} \right)^{\frac{1}{2}}$.

- Lennard-Jones-Potential (12-6-Potential)

$$V(r) = \left(\frac{b}{r^{12}} - \frac{a}{r^6} \right)$$

Die Lösung der Schrödingergleichung für den anharmonischen Oszillator führt auf folgende Eigenschaften:

Energierterme sind nicht äquidistant, sondern werden enger mit zunehmender Energie

Es gilt:

$$E_v = h \nu \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad \text{wobei } x_e : \text{Anharmonizitätskorrektur}$$

Einschub: Besetzungszahlen des harmonischen Oszillators

$$N_1 = N_0 \exp\left(\frac{-h \nu}{k T}\right) \quad \text{Boltzmann}$$

$$N_2 = N_0 \exp\left(\frac{-2 h \nu}{k T}\right)$$

⋮

$$N_i = N_0 \exp\left(\frac{-i h \nu}{k T}\right)$$

Daraus folgt für die Gesamtzahl der Zustände

$$N = \sum_i N_i = N_0 \sum_i \exp\left(\frac{-i h \nu}{k T}\right) = N_0 Z \quad (\text{Zustandssumme})$$

mit $Z = \sum_i \exp\left(\frac{-i h \nu}{k T}\right)$

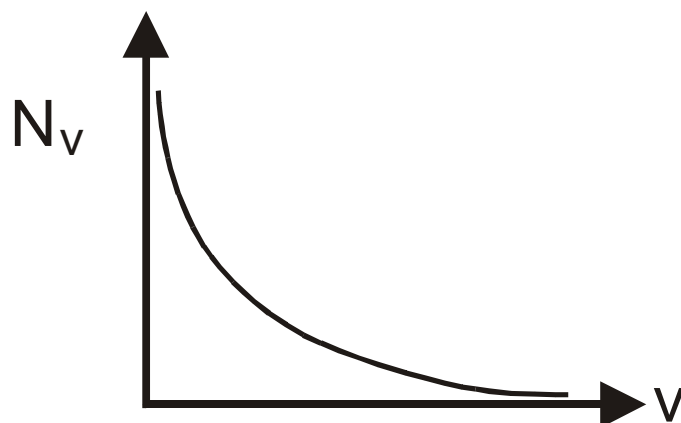


Abb. 5.6: Besetzungszahlen des harmonischen Oszillators

Berechnung der Zustandssumme:

$$Z = \sum \exp \left[- \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{h \nu}{k T} \right]$$

Substitution: $\left(\frac{h \nu}{k T} = x \right)$

$$(1) Z = \sum \exp \left[-x \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] \quad | \cdot \exp(-x)$$

$$(2) Z e^{-x} = \sum \exp \left[-x \left(v + \frac{3}{2} \right) \right]$$

Gleichung (1) minus (2) ergibt:

$$Z(1 - e^{-x}) = e^{-\frac{x}{2}}$$

und nach dem Einsetzen von x

$$Z = \frac{\exp \left(\frac{-h \nu}{2 k T} \right)}{1 - \exp \left(\frac{h \nu}{k T} \right)}$$

5.2. Starrer Rotator

Unter dem starren Rotator versteht man in der Molekülphysik ein rotierendes Molekül, dessen Atomabstände unabhängig von der Rotationsenergie konstant bleiben und keine Zentrifugalaufweitung zeigen.

Zur Behandlung eines solchen Systems mit Hilfe der Quantenmechanik wird zunächst durch Einführung reduzierter Größen die Zahl der Variablen reduziert und danach die Fälle der

- raumfesten Rotationsachse
- raumfreien Rotationsachse

behandelt.

Einführung reduzierter Größen

Die 6 unabhängigen Koordinaten, die zur Beschreibung zweier rotierender Massen notwendig sind, können auf 3 reduziert werden, wenn man Schwerpunktskoordinaten einführt.

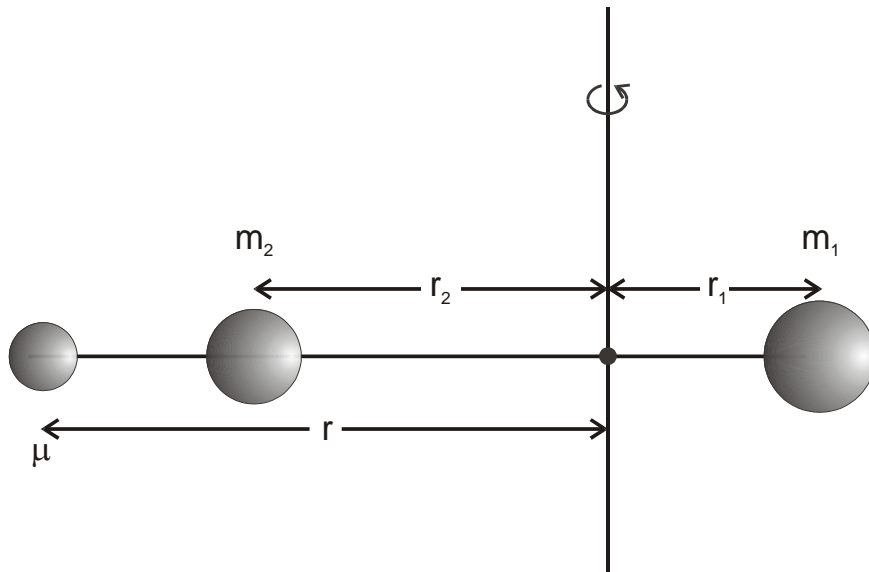


Abb. 5.7: Schwerpunkt und reduzierte Masse eines rotierenden Moleküls

Nebenbemerkung:

Die Translation des Schwerpunktes spielt bei der Behandlung der Rotation keine Rolle.

- Schwerpunktbedingung: $r_1 m_1 = r_2 m_2$

$$\Rightarrow r_1 = r_2 \frac{m_2}{m_1}$$

$$r_1 + r_2 = r \Rightarrow r = r_2 + r_2 \frac{m_2}{m_1} = r_2 \left(1 + \frac{m_2}{m_1} \right) = r_2 \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1} \right)$$

$$\Rightarrow r_2 = r \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right); r_1 = r \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)$$

- Trägheitsmoment: $I = \sum m_i r_i^2$

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = m_1 r^2 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 + m_2 r^2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2$$

$$I = r^2 \left[\frac{m_1 m_2^2 + m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} \right] = r^2 \left[\frac{m_1 m_2 (m_2 + m_1)}{(m_1 + m_2)^2} \right]$$

$$= r^2 \left[\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right] = r^2 \mu$$

Das heißt, das 2-Teilchenproblem ist identisch mit dem 1-Teilchenproblem mit reduzierter Masse μ .

5.2.2. Starrer Rotator mit raumfester Achse

Allgemeine Erwartungen

Die Gesamtenergie der Rotation ist gleich der kinetischen Energie, da die potentielle Energie null ist.

$$E = \frac{p^2}{2\mu}$$

Den klassischen Drehimpuls berechnet man nach $\ell = \mu v r = p r$. Nach p umgeformt und Einsetzen in die Gleichung für die Energie erhält man:

$$E = \frac{\ell^2}{2\mu r^2} = \frac{\ell^2}{2I}$$

Da $p = h/\lambda$ (De Broglie) hängt der Drehimpuls von der Wellenlänge ab. Die Wellenfunktion muss nach Born aber eindeutig sein, das heißt, dass nicht alle Wellenlängen (Drehimpulse) erlaubt sind. Im Falle der raumfesten Drehachse bewegen sich die Moleküle auf einer Kreisbahn.

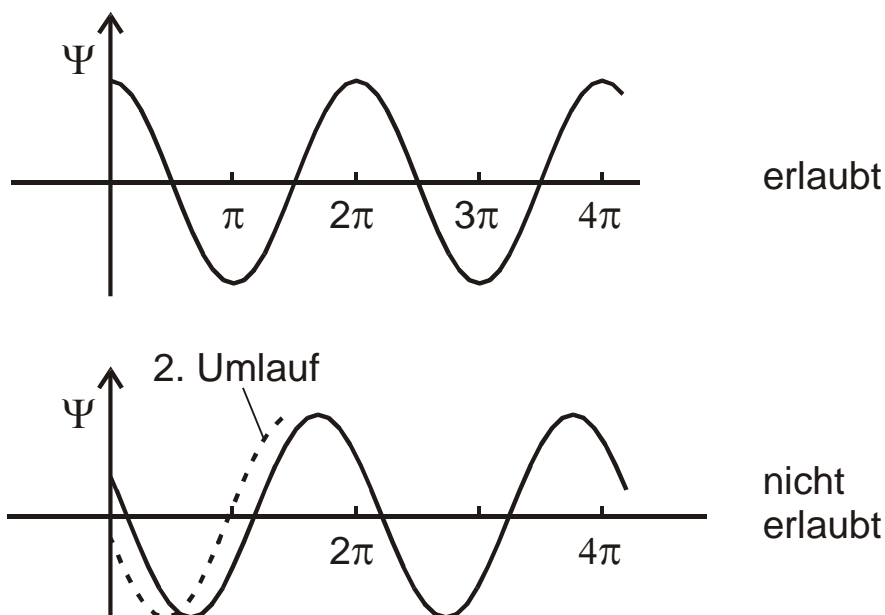


Abb. 5.8: Erlaubte und nicht erlaubte Wellenfunktionen für die Bewegung auf einer Kreisbahn

Aus dieser Forderung ergibt sich, dass die Drehimpulse und damit die Energien gequantelt sein müssen. Die Quantenbedingung für die Wellenlänge lautet:

$$\lambda = \frac{2\pi r}{m} \quad (m = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

$m = 0$ entspricht dabei der Wellenlänge $\lambda = \infty$, das heißt die Amplitude ist konstant.
 Aus der Quantenbedingung für λ ergibt sich eine Quantenbedingung für den Drehimpuls

$$\ell = p r = r \frac{h}{\lambda} = r h \frac{m}{2\pi} = \hbar m$$

und damit für die Energie:

$$E = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}$$

Lösung der Schrödingergleichung für die Bewegung eines Teilchens auf der Kreisbahn

Die Schrödinger-Gleichung in kartesischen Koordinaten für eine potenzialfreie Bewegung in 2 Dimensionen lautet:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E \Psi = 0$$

Durch Umrechnung des Differentialoperators auf Polarkoordinaten ($r = \text{const.}; z = 0$) kann die Zahl der Variablen auf eine reduziert werden:

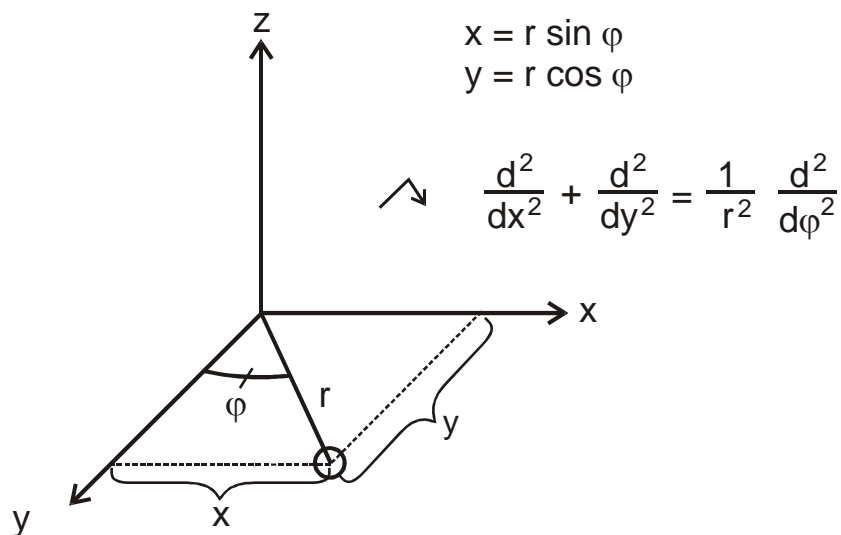


Abb. 5.9: Teilchen auf der Kreisbahn in Polarkoordinaten

In Polarkoordinaten lautet deshalb die Schrödinger-Gleichung für den starren, raumfesten Rotator:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d^2 \Psi}{d\varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E \Psi = 0$$

In dieser Gleichung kann μ durch I ausgedrückt werden, sodass

$$\frac{d^2\Psi}{d\varphi^2} - \frac{2IE}{\hbar} \Psi = 0$$

Das ist eine Gleichung von der Form $\frac{d^2\Psi}{d\varphi^2} + m^2 \Psi = 0$ mit der normalisierten Lösung:

$$\Psi_m = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \exp(im\varphi); \quad m = \pm \left(\frac{2IE}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Die erforderliche Eindeutigkeit der Lösung fordert:

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

$$\begin{aligned} \Psi_m(\varphi + 2\pi) &= \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp[im(\varphi + 2\pi)] = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(im\varphi) \exp(im2\pi) \\ &= \Psi_m(\varphi) \exp(im2\pi) \\ &\quad \Psi_m \text{ an der Stelle } \varphi \end{aligned}$$

Dies ist nur erfüllt für $\exp(2\pi im) = 1$ und für alle Werte von m von $\pm 1, \pm 2, \dots$

Nebenbemerkung:

- Die Funktion $\exp(2i\pi m)$ ist periodisch und gleich 1, wenn $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, da $e^0 = 1$ ist.
- $\exp(\pi i) = -1$, daraus folgt, dass $\exp(2\pi im) = (\exp(i\pi))^{2m} = (-1)^{2m} = 1$

Quantelung der Rotation

Da die Energie nach $m^2 = \frac{2IE}{\hbar^2}$ von m abhängt und nur ganzzahlige Werte für m zulässig sind, muss auch die Energie gequantelt sein.

$$E_m = \frac{\hbar^2}{2I} m^2 \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

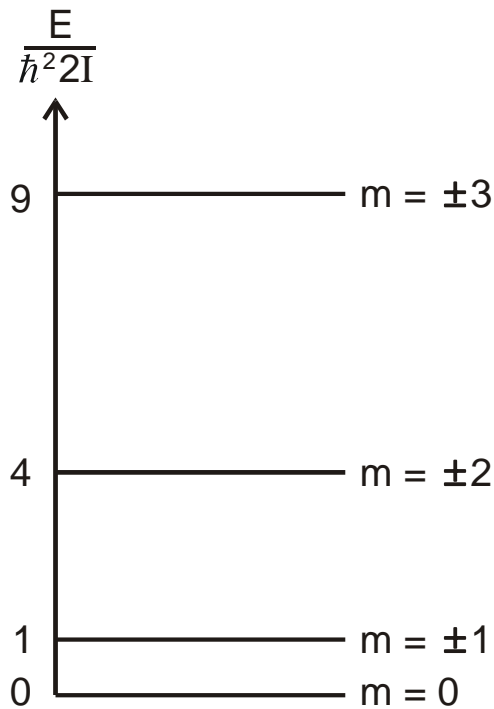


Abb. 5.10: Energieniveaus der Rotation

Mit Einführung der Rotationskonstanten B

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \text{ in Einheiten von } \text{cm}^{-1}$$

ergibt sich daraus:

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} m^2 = B h c m^2$$

Die Quantelung der Energie fordert auch, dass der Drehimpuls gequantelt ist. Dadurch erhält man für den Drehimpuls:

$$E = \frac{\ell^2}{2I} \rightarrow \ell^2 = \hbar^2 m^2 \rightarrow \ell = \hbar m \quad \text{mit } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

5.2.3. Starrer Rotator mit raumfreier Achse

Allgemeine Erwartung

Um die 2-dimensionale Bewegung eines Massenpunktes auf einer Fläche zu beschreiben, sind 2 Quantenzahlen notwendig, was in der nachfolgenden Abbildung deutlich wird.

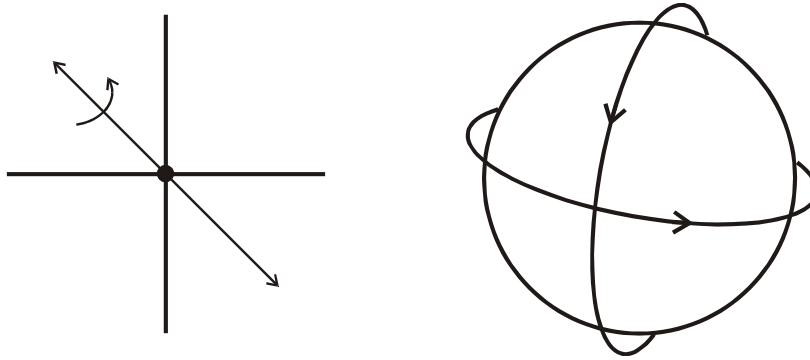


Abb. 5.11: Bewegung des freien, raumstarrten Rotators

Der linke Teil der Abbildung zeigt die Bewegung zweier Massepunkte auf einer Kugeloberfläche. Der rechte Teil der Zeichnung verdeutlicht, dass diese Bewegung zwei zyklische Randbedingungen erfüllen muss. Aus diesem Grund sind zwei Quantenzahlen zu erwarten. Bei dem starren Rotator mit raumfreier Achse fällt die Beschränkung auf eine Koordinate fort und es wird eine zweite Winkelkoordinate nötig

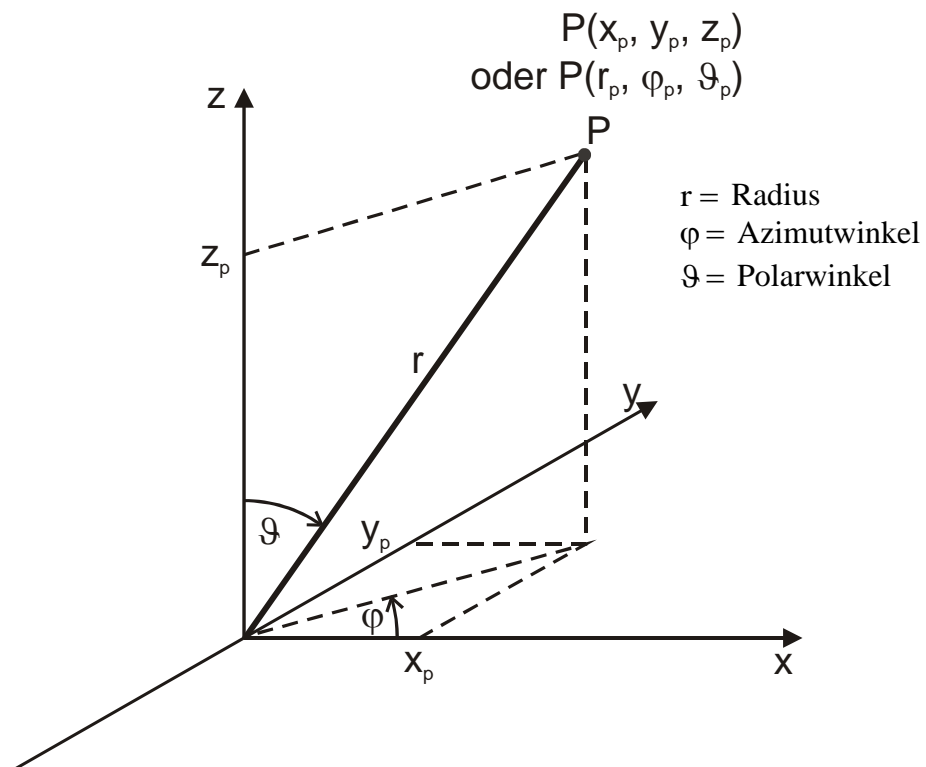


Abb. 5.12: Darstellung eines Punktes P in kartesischen und polaren Koordinaten

Die beiden Koordinatensysteme sind durch folgende Beziehungen miteinander verknüpft.

$$\begin{aligned}x &= r \sin \vartheta \sin \varphi & 0 \leq r \leq \infty \\y &= r \sin \vartheta \cos \varphi & 0 \leq \vartheta \leq \pi \\z &= r \cos \vartheta & 0 \leq \varphi \leq 2\pi\end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich für den Laplace Operator $\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ in Polarkoordinaten

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

Da eine konstante Achse angenommen wird, fallen alle Ableitungen nach r weg, und man erhält für die Schrödinger Gleichung in den Koordinaten ϑ und φ :

$$\frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} E \Psi = 0$$

Lösung der Schrödingergleichung für die Bewegung eines Teilchens auf der Kugeloberfläche

Zur Lösung der oben angegebenen Gleichung wird die Variablentrennung

$$\Psi(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$$

vorgenommen. Einsetzen dieser getrennten Variablen und nach Multiplikation mit $\sin^2 \vartheta$ ergibt:

$$\frac{\sin \vartheta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \Phi \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2} \Theta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \sin^2 \vartheta E \Theta \Phi = 0$$

Nach weiterer Multiplikation mit $\frac{r^2}{\Theta \Phi}$ folgt

$$\underbrace{\frac{\sin \vartheta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \sin^2 \vartheta}_{f(\vartheta)} = - \underbrace{\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}}_{f(\varphi)} = \frac{2IE}{\hbar^2}$$

Beide Seiten der Gleichung sind unabhängig voneinander, sodass jede Seite gleich einer Konstanten sein muss ($C = m^2$).

$$\text{i) Rechte Seite } f(\varphi): -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = C \quad (C = m^2)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + C\Phi = 0$$

Letztere Gleichung ist die bereits bekannte Differentialgleichung des raumfesten, starren Rotators. Die Lösung für dieses Problem lautete

$$\Phi(\varphi) = A \exp(i m \varphi) + B \exp(-i m \varphi)$$

mit den Quantenzahlen $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$$\text{ii) Linke Seite } f(\vartheta): \sin \vartheta \left(\frac{\partial \sin \vartheta}{\partial \vartheta} \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} + \sin \vartheta \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \vartheta^2} \right) + \left(\frac{2IE}{\hbar^2} \sin^2 \vartheta - m^2 \right) \Theta = 0$$

$$\frac{\sin \vartheta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) + \frac{2IE}{\hbar^2} \sin^2 \vartheta - m^2 = 0$$

Das heißt, m^2 tritt auch in $f(\vartheta)$ auf und es ist wahrscheinlich, dass die Randbedingungen zu dieser Gleichung die erlaubten Werte von m weiter einschränken.

Die Funktion $f(\vartheta)$ ist von Mathematikern eingehend untersucht worden. Man kann die Funktion in einfacherer Form schreiben, wenn man die Substitution $Z = \cos \vartheta$ und $(2IE)/\hbar^2 = J(J+1)$ macht. Dann geht die Gleichung über in die Form:

$$(1-Z^2)\Theta'' - 2Z\Theta' + \left\{ J(J+1) - \frac{m^2}{(1-Z^2)} \right\} \Theta = 0$$

Das ist die allgemeine *Legendre-Gleichung*. Ihre Lösungen sind nur dann eindeutig, stetig und endlich, wenn die beiden Randbedingungen

$$J = 1, 2, \dots \quad \text{und} \quad |m| \leq J$$

erfüllt sind. Das heißt, akzeptable Lösungen existieren nur für positive J und m darf nicht größer als J sein. Dadurch wird m noch weiter eingeschränkt, weshalb man J ebenfalls als Quantenzahl ansehen kann.

Wellenfunktionen

Zur Herleitung der Wellenfunktionen $\Psi(m, J)$ werden die Einzellösungen multipliziert

$$\Psi_{m,J} = N \Theta_{J,|m|} \Phi_m$$

wobei $\Theta_{J,|m|}$: Legendre-Kugelfunktion und N : Normierungskonstante

| J | m | $\Theta_{J, m }$ | Φ_m | $\Psi_{J,m}$ |
|---|---------|---|-----------------------|--|
| 0 | 0 | $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$ | 1 | $\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$ |
| 1 | 0 | $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \vartheta$ | 1 | ... |
| | ± 1 | $\pm \left(\frac{3}{8\pi}\right) \sin \vartheta$ | $\exp(\pm i \varphi)$ | $\pm \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \vartheta \exp(\pm i \varphi)$ |
| 2 | 0 | $\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$ | 1 | ... |
| | ± 1 | $\pm \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \vartheta \sin \vartheta$ | $\exp(\pm i \varphi)$ | ... |
| | ± 2 | $\pm \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2 \vartheta$ | $\exp(\pm i \varphi)$ | |

Eigenschaften der Lösung

a) Energien und Drehimpulse

Da J jetzt Quantenzahlen sind, folgt, daß die Energie gequantelt ist und nur von J (nicht aber von m) abhängig ist:

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

Für einen gegebenen Wert von J darf m die Werte $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ annehmen. Das sind $(2J+1)$ Möglichkeiten (Entartungen). Es gibt deshalb $2J+1$ Wellenfunktionen, die dieselbe Energie haben.

Für den Drehimpuls gilt:

$$\ell = (2IE)^{\frac{1}{2}}$$

und damit aufgrund der oben angegebenen Energieformel

$$\ell = \hbar\sqrt{J(J+1)}$$

Für die Quantenzahlen J, m ergeben sich z.B. folgende Drehimpulse

| J | m | $\ell = \hbar\sqrt{J(J+1)}$ |
|-----|--------------------------|-----------------------------|
| 1 | $0, \pm 1$ | $\sqrt{2} \hbar$ |
| 2 | $0, \pm 1, \pm 2$ | $\sqrt{6} \hbar$ |
| 3 | $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ | $\sqrt{12} \hbar$ |

Die verschiedenen Werte von m entsprechen dabei der räumlichen Orientierung der Drehimpulsachse bezüglich einer Vorzugsrichtung.

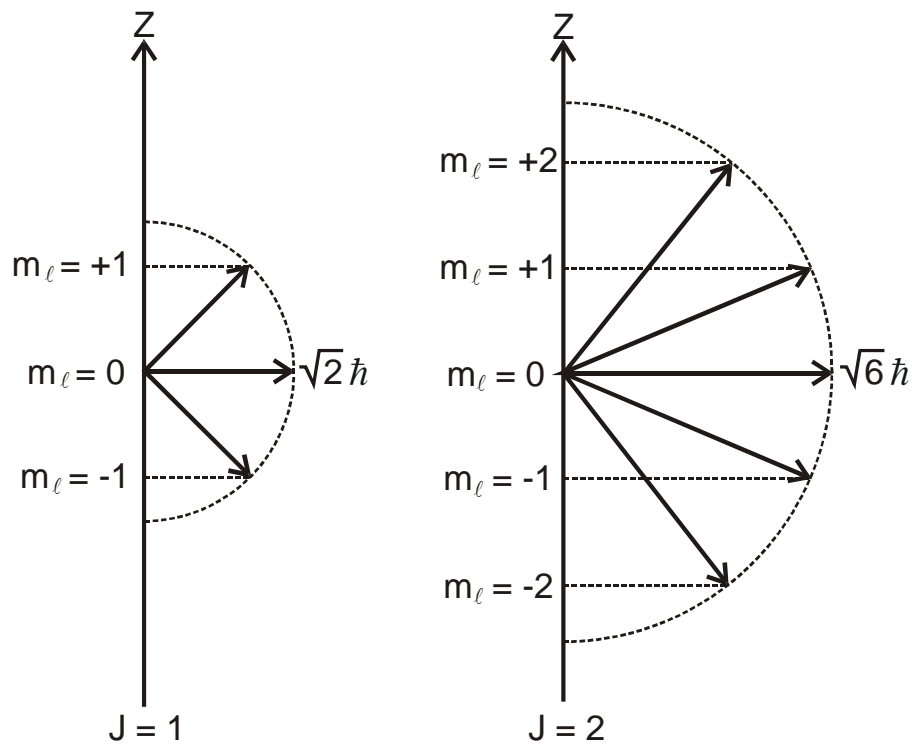


Abb. 5.13: Bedeutung der Quantenzahlen J, m am Beispiel der Richtungsquantelung für $J = 1$ und $J = 2$

Diese Orientierung spielt aber nur bei Anlegen eines äußeren Feldes eine Rolle (siehe unten)

b) *Energieniveaus und Terme*

Setzt man in die Energieformel $E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$ die Rotationskonstante $B = \left(\frac{h}{8\pi^2 c I} \right)$ ein, so

erhält man

$$E = B h c J(J+1)$$

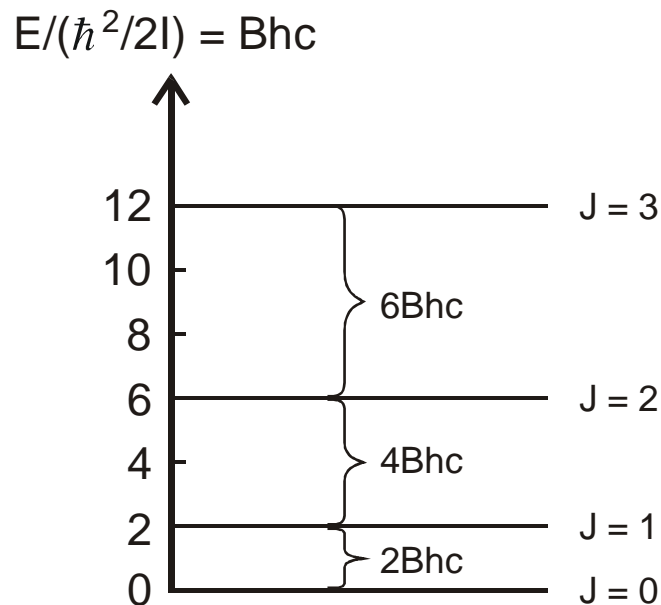


Abb. 5.14: Energieniveaus des raumfreien starren Rotators

Als Terme bezeichnet man den Energieunterschied zweier benachbarter Niveaus

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{J+1} - E_J = B h c [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ \Delta E &= B h c (J+1)(J+2-J) = 2 B h c (J+1) \end{aligned}$$

Hieraus erhält man die entsprechenden Wellenzahlen zu

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{h c} = 2 B (J+1)$$

und damit ein Spektrum von äquidistanten Linien:



Abb. 5.15: Spektrum des starren Rotators

Aus dem Linienabstand des Spektrums kann die Rotationskonstante und damit das Trägheitsmoment des zugehörigen Moleküls bestimmt werden. Das Trägheitsmoment wiederum erlaubt die Berechnung der Abstände von zweiatomigen Molekülen.

Besetzungszahlen

Energien $E = B h c J(J + 1)$; Entartungsfaktor $g_R = 2J + 1$

$$N_J = N_0 g_R \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right) = N_0 (2J + 1) \exp\left(-J(J + 1) \frac{B h c}{kT}\right)$$

$$N_1 = 3 N_0 \exp\left(\frac{-2 B h c}{kT}\right)$$

$$\vdots$$

$$\sum_i N_J = N = N_0 \underbrace{\sum_J (2J + 1) \exp\left(\frac{-B h c J(J + 1)}{kT}\right)}_Z$$

Wenn die Summation durch eine Integration ersetzt wird erhält man für die Zustandssumme

$$Z = \int_0^{\infty} (2J + 1) \exp\left(\frac{-B h c J(J + 1)}{kT}\right) dJ = \frac{kT}{B h c}$$

Wegen des Entartungsfaktors $g_R = 2J + 1$ hat die Funktion der Besetzungszahlen ein Maximum.

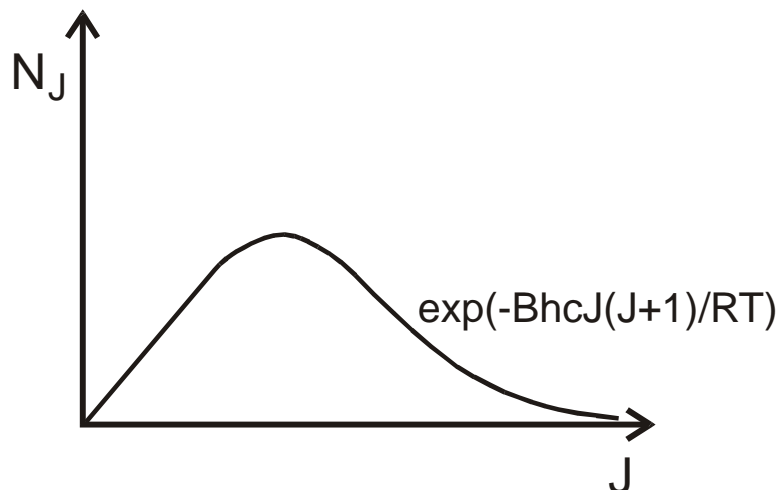


Abb. 5.16: Besetzungszahlen des starren Rotators

Sie steigt bei kleinen J mit J an und fällt bei großen J mit $\exp(-\alpha J^2)$ ab.

5.3. Wasserstoffatom (und wasserstoffähnliche Ionen)

Allgemeine Erwartung

Im Gegensatz zu den vorangehend behandelten Fällen von Vibration und Rotation ist die Behandlung des Wasserstoffatoms (Kern und Elektronen) ein dreidimensionales Problem. Die Kraft zwischen Kern und Elektron wird als Coulomb-Kraft

$$K = -\frac{Ze^2}{r^2} = -\frac{dU(r)}{dr}$$

angesetzt, sodass die potentielle Energie

$$U(r) = -\int K dr = -\frac{Ze^2}{r}$$

beträgt.

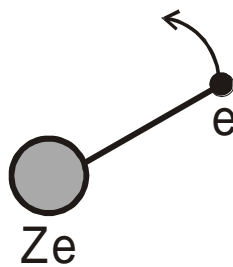


Abb. 5.17: Coulomb-Kraft-Bild von Wasserstoffatom ($Z = 1$) und wasserstoffähnlichen Ionen $Z > 1$

Zur weiteren Behandlung wird die reduzierte Masse Kern-Elektron

$$\mu = \left(\frac{mM}{m+M} \right) \approx m_e$$

eingeführt. Die Kernmasse ist bei der Elektronenbewegung zu vernachlässigen, so dass es sich um ein Einteilchenproblem handelt.

Der Hamiltonoperator für den Fall des Wasserstoffatoms lautet also:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{Ze^2}{r}$$

Mit den 3-dimensionalen Laplace Operator in den Koordinaten r, ϑ, φ

$$\Delta = \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi^2} \right]$$

lautet die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms $H\Psi = E\Psi$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = 0$$

Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

Zur Lösung der oben angegebenen Schrödingergleichung werden die Variablen separiert.

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung ergibt drei Differentialgleichungen mit getrennten Variablen:

$$\text{iii) } -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = m^2$$

$$\text{iv) } \frac{\sin \vartheta}{\Phi} \left[\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) + \lambda \Theta \right] = m^2 \quad \text{wobei } \lambda = \ell(\ell+1). \lambda \text{ und } m \text{ sind}$$

Separationskonstanten

$$\text{v) } \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0 \quad (*)$$

Lösung des Winkelanteils $\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$

$\Phi_m(\varphi) = \exp(im\varphi) \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ wie beim raumfesten Rotator

Für die Bewegung auf der Kugeloberfläche gilt darüberhinaus

$\Theta_{\ell,m}(\vartheta) = P_{\ell}^m(\vartheta)$ Legendre-Polynome wie beim raumfreien Rotator

mit $\lambda = \ell(\ell+1); \ell = 0, 1, 2, \dots \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \ell$

Das heißt, wir haben insgesamt zwei Quantenzahlen (ℓ, m) für die sphärisch harmonische

Lösung der Wellenfunktion. Für die Entartung gilt: $m = (2\ell + 1)$ -fach .

Lösung des Radialanteils $R(r)$

Diese Lösung erfolgt als Lösung von $(*)$ mit den Zusatzbedingungen, die durch den

Winkelanteil gegeben sind.

$$\underbrace{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right)}_{\text{Kettenregel}} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0$$

$$\frac{1}{r^2} \left[2r \frac{\partial R}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} \right] = \left[\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} \right]$$

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + R \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] = 0$$

Diese Gleichung ist in der Mathematik bekannt als *Laguerre'sche Differentialgleichung*. Sie hat endliche, eindeutige und quadratisch integrierbare Lösungen für den Fall dass

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{wobei: } n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

Die Lösungen lauten:

$$R_{n,\ell}(r) = \Delta_{n,\ell} \exp\left(-\frac{\xi}{2}\right) \xi^\ell L_{n,\ell}(\xi)$$

wobei $\xi = \frac{2Z}{na_0} r$ und $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu Ze^2}$. $L_{n,\ell}$ in dieser Gleichung sind *Laguerre'sche Polynome*.

Mit der Abkürzung $\sigma = \frac{Zr}{a_0}$ ergeben sich für die verschiedenen Werte von n, ℓ die folgenden

Radialwellenfunktionen:

| n | ℓ | $R_{n,\ell}(r)$ normiert |
|---|--------|---|
| 1 | 0 | $2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\sigma}$ |
| 2 | 0 | $\left(\frac{Z}{2a} \right)^{\frac{3}{2}} (2 - \sigma) \exp\left(-\frac{\sigma}{2}\right)$ |
| 2 | 1 | $3^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{2a} \right)^{\frac{3}{2}} \sigma \exp\left(-\frac{\sigma}{2}\right)$ |
| 3 | 0 | $\frac{2}{27} \left(\frac{Z}{2a} \right)^{\frac{3}{2}} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) \exp\left(-\frac{\sigma}{3}\right)$ |

Wellenfunktion des H-Atoms

Dazu müssen $R(r)$ mit $\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$ (sphärische harmonische Lösungen) multipliziert werden. Da im Falle des Wasserstoffatoms eine 3-dimensionale Bewegung vorliegt, werden insgesamt 3 Quantenzahlen benötigt.

| n | ℓ | m_ℓ | $\Psi = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$ |
|-----|--------|----------|---|
| 1 | 0 | 0 | $\Psi_{1s\sigma} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$ |
| 2 | 0 | 0 | $\Psi_{2s\sigma} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$ |
| 2 | 1 | 0 | $\Psi_{2p\sigma} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} \cos \vartheta \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$ |
| 2 | 1 | ± 1 | $\Psi_{2p\pi} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} \sin \vartheta \cos \varphi \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$ |
| | | | $\Psi_{2p\bar{\pi}} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} \sin \vartheta \sin \varphi \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$ |

Quantenzahlen und Symbolik

(1) $n \rightarrow$ durch entsprechende Ziffer Hauptquantenzahl

Buchstaben

(2) $\ell = 0$ s }
 $= 1$ p } Neben- oder
 $= 2$ d } Azimutalquantenzahl
 $= 3$ f }

griechische Symbole

(3) $m = 0$ σ }
 $= \pm 1$ $\pi, \bar{\pi}$ }
 $= \pm 2$ $\delta, \bar{\delta}$ } Magnetquantenzahlen
 $= \pm 3$ $\varphi, \bar{\varphi}$ }

Die Wellenfunktionen werden also primär erhalten als Funktion dreier Quantenzahlen.

Beispiel:

| | | | | | |
|------------|------------|------------|---------------|--------------------|---------------|
| $1s\sigma$ | $2p\sigma$ | $2p\pi$ | $2p\bar{\pi}$ | ← Wellenfunktionen | |
| $n = 1$ | $n = 2$ | $n = 2$ | $n = 2$ | } | |
| $\ell = 0$ | $\ell = 1$ | $\ell = 1$ | $\ell = 1$ | | Quantenzahlen |
| $m = 0$ | $m = 0$ | $m = +1$ | $m = -1$ | | |

Von diesen sind diejenigen mit $m = 0$ reell, diejenigen für $m \neq 0$ komplex. Durch entsprechende Linearkombinationen kann man daraus reelle Wellenfunktionen erhalten, die den drei Raumrichtungen in kartesischen Koordinaten zuzuordnen sind.

$$2p\sigma(\text{reell}) \rightarrow 2p_z$$

$$(2p\pi \pm 2p\bar{\pi}) \rightarrow 2p_x, 2p_y$$

Für den Fall des Wasserstoffatoms ergeben sich deshalb folgende Wellenfunktionen (Atomorbitale):

| | | | | | | | | | | |
|---------|---|------------|-----------------------|--------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------------|-----------------------------|
| $n = 3$ | — | $3s\sigma$ | $\overline{3p\sigma}$ | $\overline{3p\pi}$ | $\overline{3p\bar{\pi}}$ | $\overline{3d\sigma}$ | $\overline{3d\delta}$ | $\overline{3d\pi}$ | $\overline{3d\bar{\pi}}$ | $\overline{3d\bar{\delta}}$ |
| $n = 2$ | — | $2s\sigma$ | $\overline{2p\sigma}$ | $\overline{2p\pi}$ | $\overline{2p\bar{\pi}}$ | | | | | |
| $n = 1$ | — | $1s\sigma$ | | | | | | | | |
| | | $\ell = 0$ | $\ell = 1$ | $\ell = 2$ | | | | | | |

Abb. 5.18: Nomenklatur der Wasserstoffatomorbitale für $n = 1$ bis 3

Wellenfunktionen und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in einem Volumenelement $d\tau$ anzutreffen, ist:

$$W_{n,\ell,m}(r, \vartheta, \varphi) d\tau = |\Psi_{n,\ell,m}(r, \vartheta, \varphi)|^2 d\tau$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist deshalb nicht nur proportional zum Quadrat der Wellenfunktion, sondern auch dem Volumenelement.

Was ist das Volumenelement $d\tau$ in Polarkoordinaten?

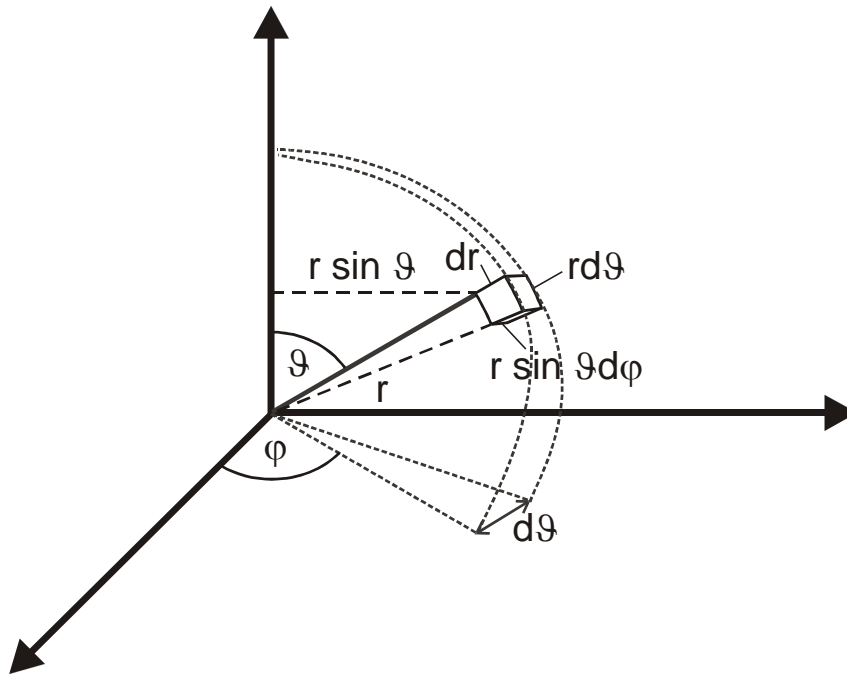


Abb. 5.19: Das Volumenelement in Polarkoordinaten (r, ϑ, φ)

Aus einer Betrachtung der Abb. 49 folgt, dass $d\tau = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$.

Damit gilt für die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

$$\begin{aligned}
 W_{n,\ell,m} d\tau &= |\Psi_{n,\ell,m}(r, \vartheta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\
 &= \underbrace{R_{n,\ell}^2(r) r^2 dr}_{\text{Radialanteil der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten}} |\Theta_{\ell,m}(\vartheta) \Phi_m(\varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi
 \end{aligned}$$

Dies hat für den Radialanteil der Wellenfunktion zur Folge, dass dieser nicht nur quadriert, sondern auch mit r^2 multipliziert werden muss.

Erscheinungsbilder der Wellenfunktionen

a) Radialanteil $R(r)$ und $W_{n,\ell,m}(r)$

Beispiel einer Berechnung:

$n = 1, \ell = 0$, was einem 1s-Orbital entspricht

$$\Psi_{1s} = R_{1,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} a_0^{-\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right)$$

Daraus berechnet man die Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$$W_{1s} = R_{1,0}^2(r)r^2 = \frac{r^2}{\pi} a_0^{-3} \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right)$$

Das Maximum der Kurve zeigt den wahrscheinlichsten Aufenthalt an:

$$\begin{aligned} \frac{dW_{1s}(r)}{dr} &= \frac{a_0^{-3}}{\pi} \left[2r \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) - \frac{2}{a_0} r^2 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) \right] \\ &= 0 \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$2r = \frac{2}{a_0} r^2 \Rightarrow r = a_0$$

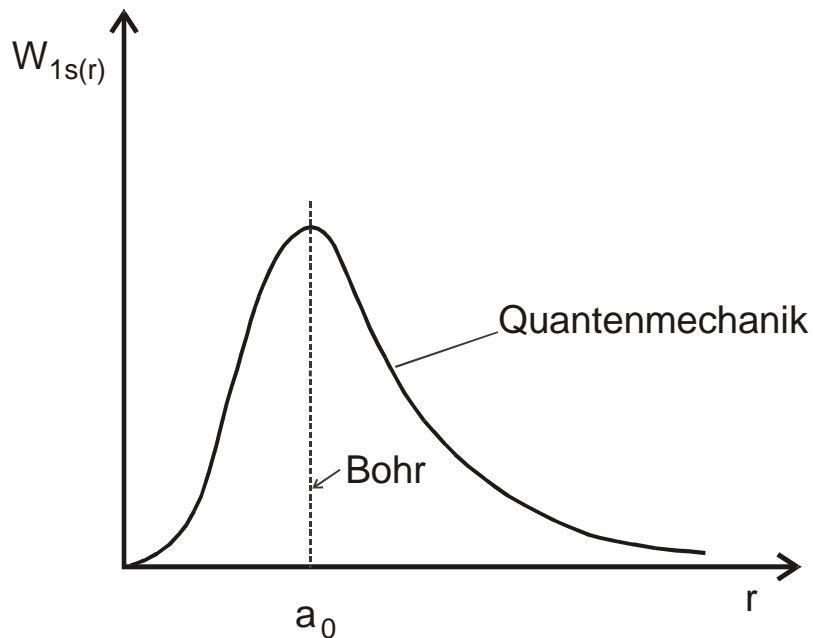


Abb. 5.20: Radialabhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wellenfunktion Ψ_{1s} . Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat ein Maximum bei a_0 , dem sogenannten Bohr'schen Radius.

$R(r)$ und die entsprechenden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für $n = 1-3$ sind in nachfolgender Abbildung gezeigt.

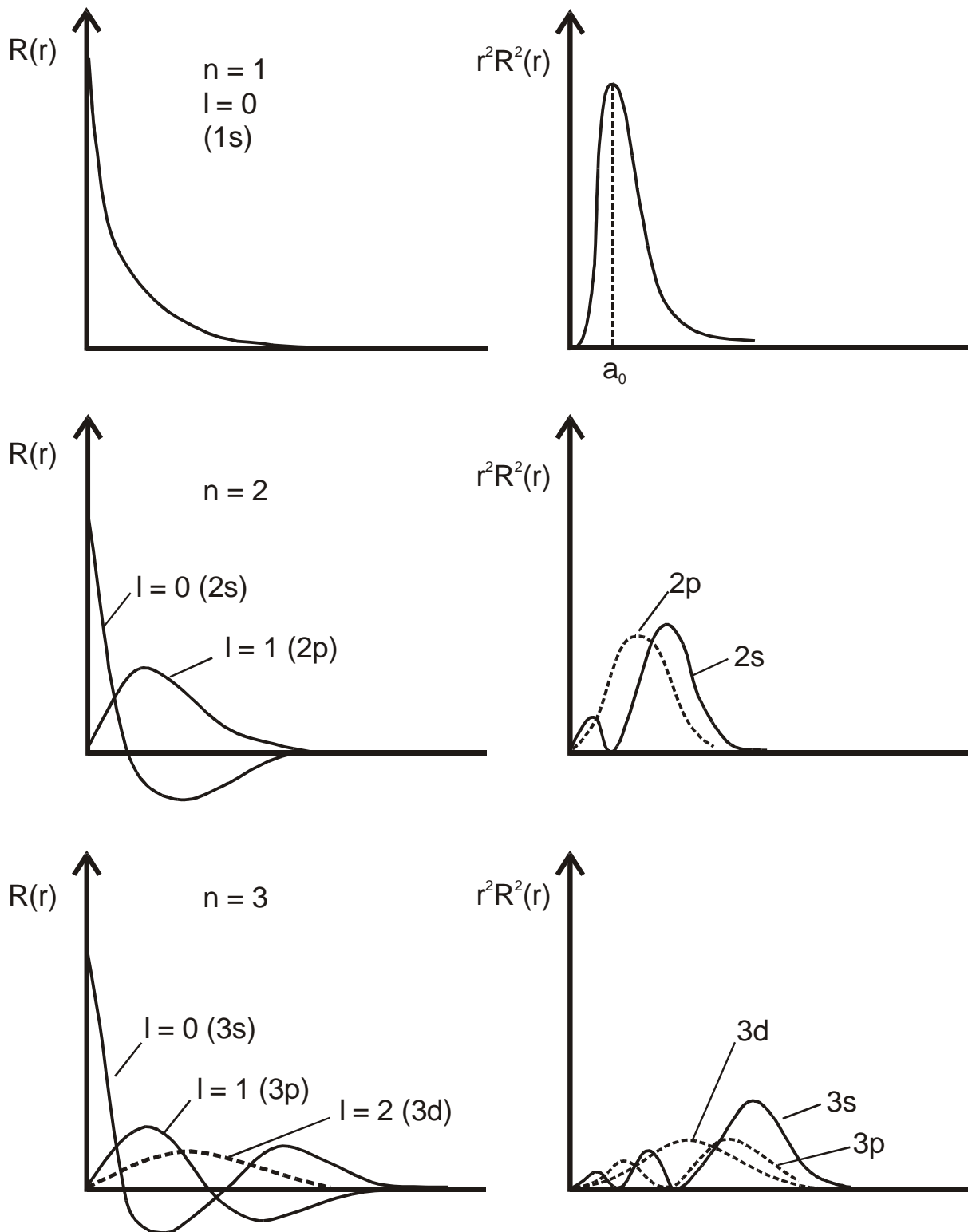


Abb. 5.21: Radiale Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms und ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

b) Winkelanteil $\Theta(\vartheta)$ und $W_{n,\ell,m}(\vartheta)$:

zum Beispiel für $n = 2, \ell = 1; m = 0$:

$$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} \cos \vartheta \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \equiv \Psi_{2p\sigma}$$

Da in Ψ_{2p_z} der Winkel φ nicht auftaucht, ist Ψ_{2p_z} rotationssymmetrisch um die z-Achse.

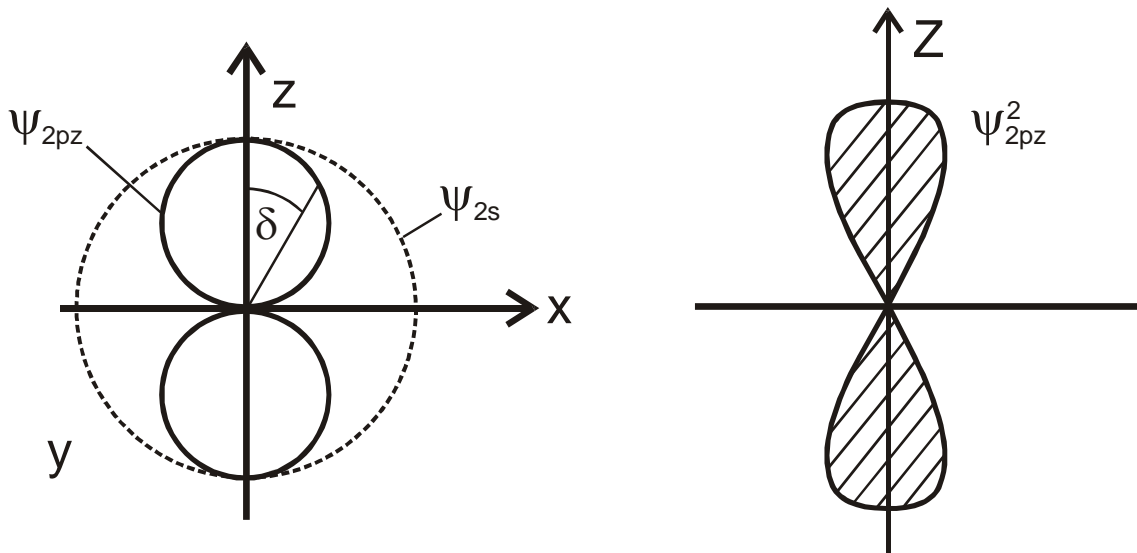


Abb. 5.22: Wellenfunktion und Aufenthaltswahrscheinlichkeit des $2p_z$ Orbitals des Wasserstoffatoms

Nebenbemerkung

Die Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ist kugelsymmetrisch,

$$|\Psi_{2p_z}|^2 + |\Psi_{2p_y}|^2 + |\Psi_{2p_x}|^2 = R^2$$

obwohl die einzelnen Wellenfunktionen eine starke Winkelabhängigkeit zeigen.

6. Magnetische Momente atomarer Systeme

6.1. Drehimpuls, magnetisches Moment, Zeeman-Effekt

Der Drehimpuls eines rotierenden Systems ist gegeben durch: $L = r \times p = r \times m v$

L ist wie r und p ein Vektor und steht senkrecht zur p - und r -Ebene. Die Rotationsenergie

beträgt $E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I}$, analog zu $E = \frac{p^2}{2m}$ für die kinetische Energie einer linearen Bewegung.

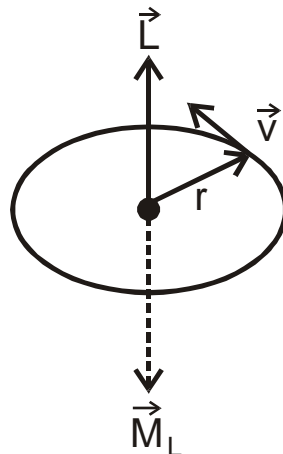


Abb. 6.1: Drehimpuls und magnetisches Moment

Bei atomaren Systemen muss beachtet werden, dass der Drehimpuls gequantelt ist:

Beispiel: Starrer Rotator

$$\text{i) raumfest } E_m = \frac{\hbar^2}{2I} m^2 \rightarrow L = m \hbar$$

$$\text{ii) raumfrei } E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \rightarrow L = \hbar \sqrt{J(J+1)}$$

Zusätzlich besteht aber auch die Quantenbedingung für die räumliche Orientierung: $L_z = m \hbar$

Ein Bahndrehimpuls ist begleitet von einem *magnetischen Moment* (M_L).

Magnetisches Moment abgeleitet aus der Bewegung einer Ladung (klassische Mechanik):

Mit der Winkelgeschwindigkeit $\omega = d\phi/dt$ eines rotierenden Systems mit der Ladung e gilt für den Strom:

$$I = \frac{e}{(2\pi)/\omega} = \frac{e}{(2\pi r)/v} \quad (\text{Ladung/Zeit})$$

Das magnetische Moment ist klassisch definiert als $\text{Strom} \times \text{Fläche}$, sodass

$$M_L = e(\omega/2\pi)\pi r^2 = \frac{1}{2}e\omega r^2$$

Für eine Kreisbahn gilt: $L = mr^2\omega = I\omega$, sodass

$$M_L = -\left(\frac{e}{2m_e}\right)L$$

M_L und L sind Vektoren. Da e negativ ist, zeigt M_L in die entgegengesetzte Richtung von L .

Der Quotient M/L

$$\frac{\vec{M}}{\vec{L}} = -\frac{e}{2m_e} = \gamma$$

wird als *gyromagnetisches Verhältnis* bezeichnet. Da der Drehimpuls gequantelt ist

($\vec{L} = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$) folgt

$$\vec{M} = -\frac{e}{2m_e}\hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
 Bohrsches
 Magneton
 (μ_B)

$$\vec{M} = -\mu_B\sqrt{\ell(\ell+1)}$$

μ_B ist das sogenannte *Bohr'sche Magneton*. In der Vorzugsrichtung gilt $\vec{M}_L = -\mu_B m_\ell$.

Wenn sich ein magnetischer Dipol mit dem magnetischen Moment M im Magnetfeld der Kraftflußdichte B befindet, so erhält er eine *zusätzliche Energie*.

$$E = -M_L B = \left(\frac{e}{2m_e}\right)L B$$

Auf ein Elektron übertragen heißt das, dass die Richtung von B die Z-Achse vorgibt; die zusätzliche Energie ist also

$$E_Z = -M_{LZ} B = \mu_B m_\ell B$$

Die möglichen Quantenzahlen für m_ℓ sind 0 für $\ell = 0$ (s-Elektron) bzw. 1, 0, -1 für $\ell = 1$ (p-Elektron).

Daraus folgt unter anderem, dass sich sein Atomspektrum in einem Magnetfeld ändert, da die räumliche Orientierung der Drehimpulse weitere Energiezustände erzeugt. Die Aufspaltung solcher Niveaus wird als *Zeeman-Effekt* (P. Zeeman, 1926) bezeichnet.

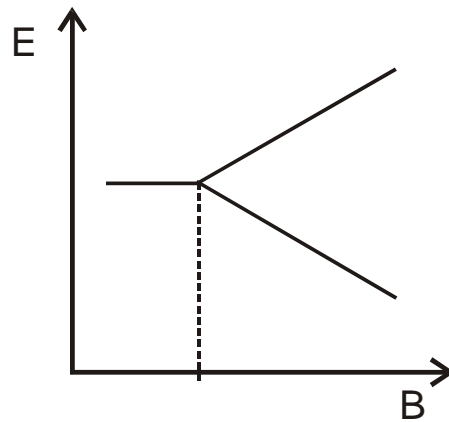


Abb. 6.2: Normaler Zeeman-Effekt

Angewandt auf ein p-Elektron bzw. die Übergänge zwischen p- und d-Niveaus ergeben sich folgende Zustände:

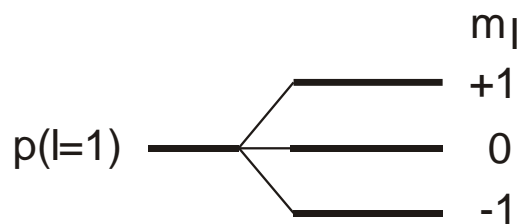


Abb. 6.3: Energieaufspaltung von p-Niveaus im äußeren Magnetfeld

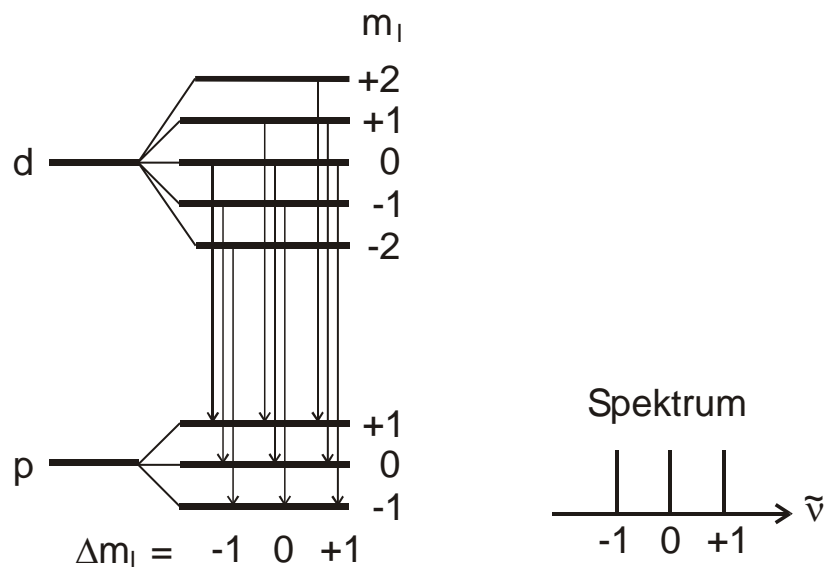


Abb. 6.4: Übergänge zwischen d- und p-Niveaus

Für die in der Abbildung 6.4 gezeigten Übergänge gelten folgende Auswahlregeln für elektronische Dipolübergänge

$\Delta n =$ keine Auswahlregel, weil n nur die Energie bestimmt

$\Delta \ell = \pm 1$ regelt die Drehimpulserhaltung

$\Delta m_\ell = 0, \pm 1$

Das heißt, ein p/d-Übergang ist erlaubt. Das Spektrum, das ohne Magnetfeld aber nur eine einzige Linie aufwies, zeigt wegen $\Delta m_\ell = 0, \pm 1$ nunmehr 3 Linien (Triplet-Aufspaltung)

Nebenbemerkung:

Ein Photon hat die Spinquantenzahl 1 und damit einen Drehimpuls. Aus diesem Grunde ergibt sich die Auswahlregel $\Delta \ell = \pm 1$, denn es gilt die Erhaltung des Drehimpulses bei der Quantenemission.

Größe der Aufspaltung der Niveaus mit gleichem ℓ :

$$\Delta E = E_{m_\ell=1} - E_{m_\ell=0} = \mu_B m_\ell B = \mu_B B$$

$$\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \equiv 0.4669 \text{ cm}^{-1}/\text{T}$$

Für $B = 1$ Tesla = 20000 Gauß folgt $\Delta E \approx 0.5 \text{ cm}^{-1}$. Das ist sehr wenig im Vergleich zur Energie des Gesamtübergangs von $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ (im Sichtbaren).

Der Zeeman-Effekt ist eine experimentelle Bestätigung der Quantelung des Drehimpulses.

Anomaler Zeeman-Effekt

Wesentlich wichtiger als der normale Zeeman-Effekt ist der anomale:

Er wird durch den Spin erzeugt und hängt damit zusammen, dass das magnetische Moment des Spins doppelt so groß ist wie das der Bahn:

$$M_s = g_e \mu_B m_s$$

wobei $g_e = 2.0023$ (siehe oben).

Das gesamt magnetische Moment ist nicht antiparallel zum Gesamtdrehimpuls. Das heißt auch, dass ein Atom mit dem Gesamtdrehimpuls j und der Orientierung m_j nicht die Energie $E = \mu_B m_j B$, sondern

$$E = g_j \mu_B m_j B$$

hat, wobei $g_j = 1 + \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) + s(s+1)}{j(j+1)}$ als Lande- g -Faktor bezeichnet wird.

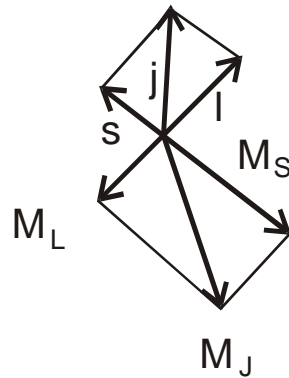


Abb. 6.5: Vektormodell von Drehimpulsen und magnetischen Momenten

Das heißt, dass die Energieaufspaltung auch von j abhängt. Die Folge ist, dass das Spektrum der Abbildung 6.6 aufspaltet in drei Dubletts.

Beispiel:

Übergang ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$:

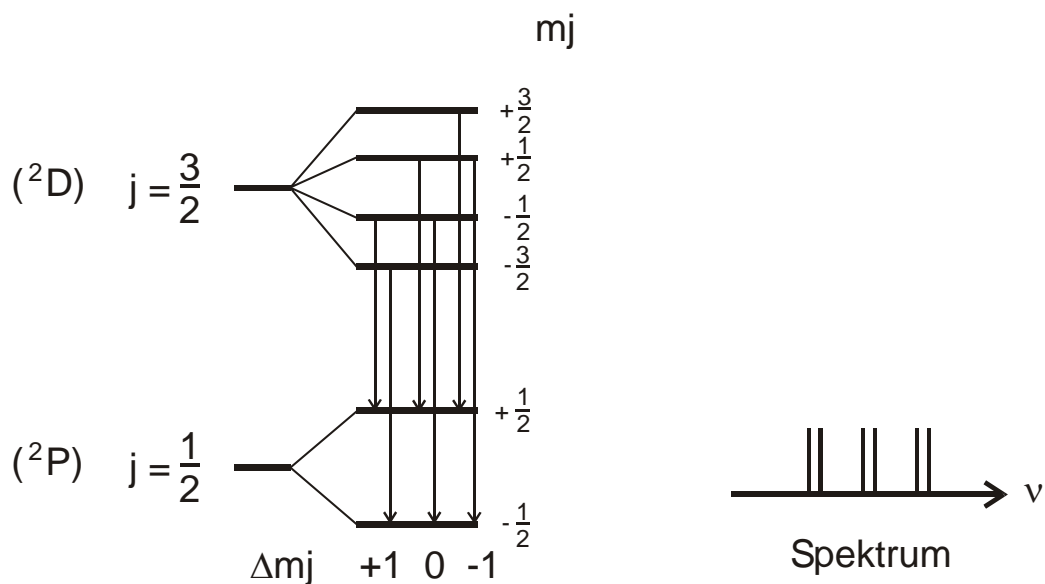


Abb. 6.6: Energieübergänge und Spektrum beim anomalen Zeemann-Effekt zwischen zwei P- und D-Zuständen

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, bewirken verschiedene Aufspaltungen in $J = 3/2$ und $J = 1/2$, dass Linien mit gleichen Δm_j nicht dieselbe Energie haben.

Paschen-Back-Effekt

In Gegenwart von starken Magnetfeldern werden Bahn- und Spinmagnet-Momente entkoppelt und richten sich gestreut in eine vorgeschriebene Richtung aus. Durch sichtbares Licht wird nur das Bahnmoment beeinflusst (wegen der Drehimpulserhaltung), nicht aber der Spin. Dadurch vereinfacht sich das Spektrum zu dem beim normalen Zeeman-Effekt.

6.2. Spin des Elektrons, ESR, NMR

Erinnerung

Die Erde dreht sich um die Sonne (Bahn) und um die eigene Achse. Der Gesamtdrehimpuls ist die Summe aus Bahn- und Eigendrehimpuls.

Zur Erklärung bestimmter Eigenschaften von 1-Elektronen-Atomen schlugen 1926 *G.*

Uhlenbeck und *S. Goudsmit* die Existenz des Elektronenspins vor. Dieser Vorschlag basierte auf einem Experiment von *Stern* und *Gerlach* (1924), in dem gezeigt wurde, dass Ag-Atome beim Durchtritt durch ein inhomogenes Magnetfeld in zwei Richtungen (2 Energiezustände) abgelenkt werden.

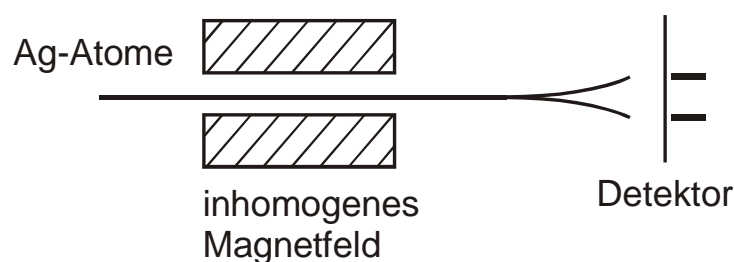


Abb. 6.7: Auswirkung eines inhomogenen Magnetfeldes auf Ag-Atome

Deutung der 2 Banden:

Der Bahndrehimpuls ℓ erzeugt grundsätzlich $2\ell + 1$ Orientierungen. Da ℓ ganzzahlig ist, kann 2 nicht erreicht werden (2 Orientierungen sind nicht möglich). Zur Lösung wurde

vorgeschlagen, dass der Drehimpuls nicht durch die Bahnbewegung, sondern durch den Spin des Elektrons erzeugt wird.

Einführung einer 4. Quantenzahl (s). Für ein Elektron gilt $s = \frac{1}{2}$

Die Größe des Spindrehimpulses ist $L_s = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \sqrt{\frac{3}{4}} \hbar$. Seine Projektion auf die z-Achse

liefert die möglichen Orientierungen mit den Quantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$

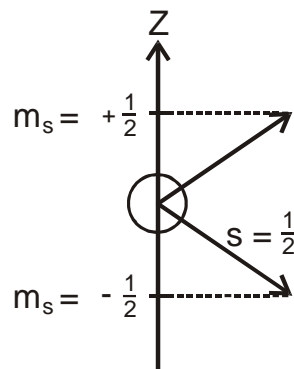


Abb. 6.8: Projektion des Spindrehimpulses auf die z-Achse

Magnetisches Moment des Spins:

Das magnetische Moment beträgt:

$$\mathbf{M}_s = -g_e \gamma_e m_s \hbar = -g_e \mu_B m_s$$

Es unterscheidet sich von dem der Bahn durch den Faktor $g_e = 2.002319 \dots$ (g-Faktor des Elektrons). Dieser Faktor kommt aus einer exakten relativistischen Behandlung des Problems.

Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)

Das magnetische Moment des Elektronenspins erzeugt im äußeren Magnetfeld die zusätzliche Energie

$$E = -\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{B}$$

$$E = g_e \mu_B m_s B \quad \text{mit} \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

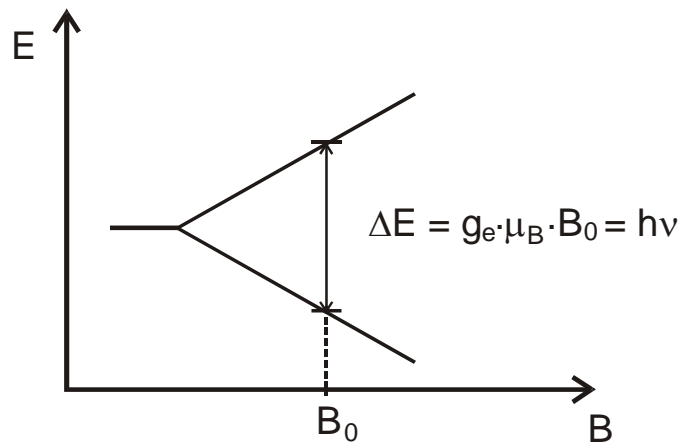


Abb. 6.9: Energieübergänge bei der ESR

Übergänge zwischen diesen Niveaus können durch das Einstrahlen von elektromagnetischer Energie erzwungen werden. Die Resonanzbedingung ist gegeben durch

$$\Delta E = h \nu = g_e \mu_B B$$

Zahlenbeispiel:

$$\Delta E = 2 \cdot \mu_B \cdot B = 2 \cdot 0.46 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{T}} \cdot 0.3 \text{T} \approx 0.3 \text{cm}^{-1}$$

für eine Magnetfeldstärke von 0.3 Tesla. Das bedeutet, dass die Wellenlänge in etwa bei 3cm liegt. Das ist das X-Band von Mikrowellengeräten.

Anwendungsbeispiele der ESR

Die Voraussetzung für die Erzeugung eines ESR-Spektrums ist das Vorhandensein eines freien Elektrons (Radikale). Das Spektrum wird aber auch beeinflusst durch die Art und Zahl der vorhandenen Kerne.

a) freies Elektron selbst:

Es wird nur ein einziges Signal gemessen, was auf die sogenannte Elektronen-Zyklotron-Resonanz zurückgeht.

b) H-Atom

Einsetzen der Feinstruktur aufgrund des magnetischen Momentes des Kerns.

Für ein Proton gilt:

$$\text{Kernspin } I = \frac{1}{2}; \quad m_I = \pm \frac{1}{2}$$

Das magnetische Moment des Kerns modifiziert das äußere Magnetfeld zu einem lokalen Feld:

$$B_{\text{loc}} = B \pm a \cdot m_I$$

a ist dabei die Hyperfein-Kopplungskonstante. Sie beträgt für ein Proton $a_{\text{Proton}} = 50.8 \text{ mT}$.

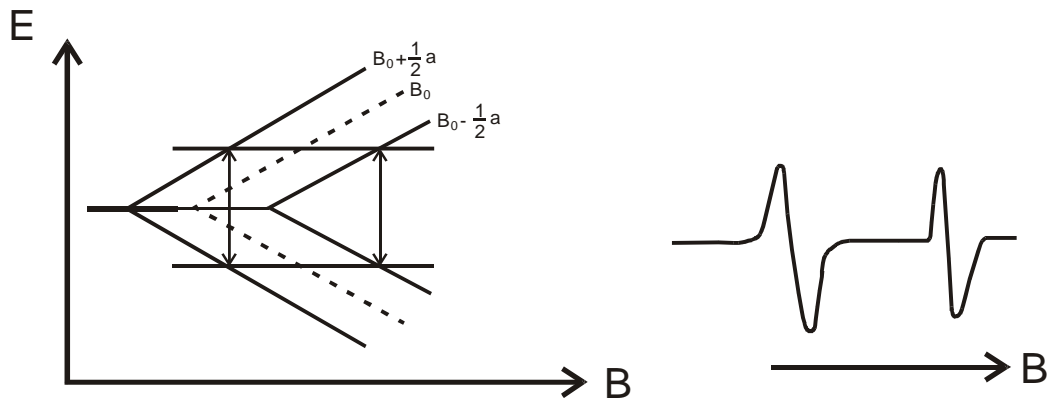


Abb. 6.10: Hyperfeinkopplung und Spektrum des ESR Übergangs beim H-Atom. Beachte: Das Spektrum wird immer erhalten durch Modulation einer Absorptionslinie in erster Ableitung. Die Resonanzfeldstärke ist die des Nulldurchganges des Signals.

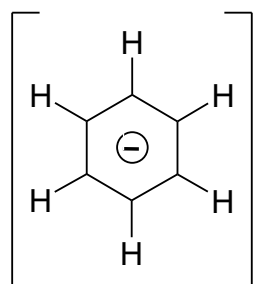
c) Radikale

Wenn N äquivalente Protonen vorhanden sind, so wird das Spektrum aufgespalten in $N + 1$ Linien mit den relativen Intensitäten der binomischen Reihe des Pascalschen Dreiecks:

| N | Intensitätsverteilung | | | | |
|---|-----------------------|---|---|---|---|
| 0 | 1 | | | | |
| 1 | | 1 | 1 | | |
| 2 | | 1 | 2 | 1 | |
| 3 | | 1 | 3 | 3 | 1 |
| 4 | 1 | 4 | 6 | 4 | 1 |

Beispiel:

Das Benzol-Radikal-Ion



enthält, wie in der Strukturformel ersichtlich, 6 äquivalente Protonen. Diese 6 Protonen spalten das ESR-Spektrum zu 7 Linien auf.

Kernresonanz (NMR)

Es handelt sich hierbei um ein Experiment ganz ähnlich wie das der ESR, nur wird die Umkehr der Kernspinnmagnetmomente I beobachtet.

Das kernmagnetisches Moment in z-Richtung beträgt $M_{I_z} = g_I \frac{e}{2m_p} L_{I_z}$

mit g_I : Kern-g-Faktor und Kerndrehimpulsquantenzahl $L_{I_z} = m_I \hbar$

Die zusätzliche Energie im Magnetfeld beträgt

$$E = -M_I B = -g_I \frac{e}{2m_p} \hbar m_I B = g_I \mu_N m_I B$$

mit dem Kernmagneton $\mu_N = \frac{\hbar^2}{2m_p} = 5.05 \cdot 10^{-27} \frac{\text{J}}{\text{T}}$

Im Gegensatz zu μ_B steht in μ_N die Masse des Kerns, das heißt, dass $\mu_N \sim \frac{1}{2000} \mu_B$.

Kernmagnetmomente sind ca. $1/2000$ der Spinmagnetmomente.

Die Energien der Übergänge

$$\Delta E = h \nu = g_I \mu_N B \quad (\text{für } I = \frac{1}{2})$$

liegen im Bereich $0.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, was einer Wellenlänge von 30 m entspricht. Dieser Bereich entspricht in etwa den Radiofrequenzen.

In der folgenden Tabelle sind einige wichtige Kerne und ihre Kernspins und g-Faktoren zusammengestellt.

| Atom | I | g_I |
|------------------------|---------------|-------|
| $^1\text{H}^*$ | $\frac{1}{2}$ | 5.586 |
| $^2\text{H}(\text{D})$ | 1 | 0.857 |
| ^{12}C | 0 | ... |
| $^{13}\text{C}^*$ | $\frac{1}{2}$ | 1.450 |
| ^{14}N | 1 | 0.404 |
| ^{16}O | 0 | ... |
| ^{17}O | $\frac{5}{2}$ | |
| ^{19}F | $\frac{1}{2}$ | |
| $^{31}\text{P}^*$ | $\frac{1}{2}$ | |
| ^{33}S | $\frac{3}{2}$ | |

Für heutige Analysemethoden werden vornehmlich die mit einem Stern markierten Kerne benutzt.

Die NMR wird chemisch interessant durch die Tatsache, dass die Resonanzbedingung vom lokalen Feld B abhängt. B ist beeinflusst durch die Elektronenverteilung im Molekül. Das ausgelegte Magnetfeld induziert bei den Elektronen einen Bahndrehimpuls, der ein zusätzliches Feld erzeugt.

$$B = B_0(1 - \sigma) = B_0 - B_0 \sigma$$

Dieser Effekt wird durch die *Chemische Verschiebung*

$$\delta = \frac{B_0 - B_0 \sigma}{B_0 \sigma} 10^6 \quad [\text{ppm}]$$

bewirkt.

Beispiel: NMR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Feinstruktur

Aufgrund der Wechselwirkung der magnetischen Momente der Kerne untereinander (bei ESR: Wechselwirkung der Spins mit den Kernen) spalten die einzelnen Banden auf. Das Ausmaß der Aufspaltung heißt Kopplungskonstante.

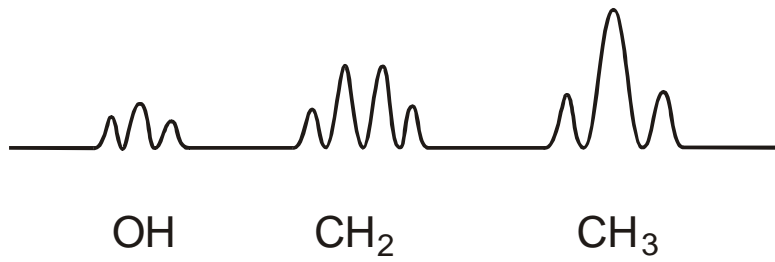
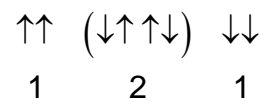


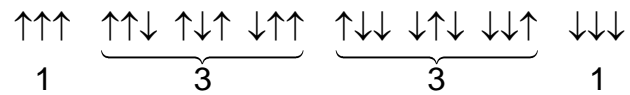
Abb. 6.11: Feinaufspaltung im NMR-Spektrum von Ethanol

Spin-Spin-Wechselwirkung:

a) Proton in OH-Gruppe „sieht“ CH₂-Protonen mit Spin-Orientierungen



b) CH₂-Gruppe Protonen sehen CH₃-Protonen



c) CH₃-Gruppe Protonen koppeln wie die OH-Gruppe: 1:2:1

7. Mehrelektronensysteme und Aufbau des PSE

7.1. Mehrelektronensysteme

Die Schwierigkeit in der Behandlung dieser Systeme besteht in der Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Zum Beispiel lautet die Wellenfunktion des 3s-Elektrons des Na:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla^2\Psi_{3s} - \left[\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) + V_{ee}\right]\Psi_{3s} = E\Psi_{3s}$$

wobei V_{ee} die Austauschwechselwirkung repräsentiert.

Hartree-Fock-SCF-AO Methode

Bei dieser Methode werden die Atomorbitale (AO's) zunächst nur annähernd festgelegt. Dieser Anfangssatz von AO's wird dann verbessert, indem die Wechselwirkung mit den anderen AO's in das jeweils betrachtete hineingerechnet wird. Durch diesen Prozess wird iterativ eine Verbesserung des betrachteten AO's erreicht.

Darüberhinaus wird nacheinander jedes AO betrachtet und zwar solange bis sich die AO's nicht mehr ändern. Wenn sich die AO's nicht mehr verändern, ist das „self consistent field“ oder SCF erreicht. Das Ergebnis aus dieser Methode zeigt, dass die Energien der Orbitale im Gegensatz zu dem des Wasserstoffatoms auch von ℓ abhängen.

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < (4s, 3d)$$

7.2. Pauli-Prinzip

Für jedes Paar identischer Teilchen mit halbzahligen Spin (so genannte Fermionen) gilt:
„Wenn man die Bezeichnungen zweier Elektronen austauscht, so ändert die Wellenfunktion ihr Vorzeichen:“

$$\Psi(r_2, r_1) = -\Psi(r_1, r_2)$$

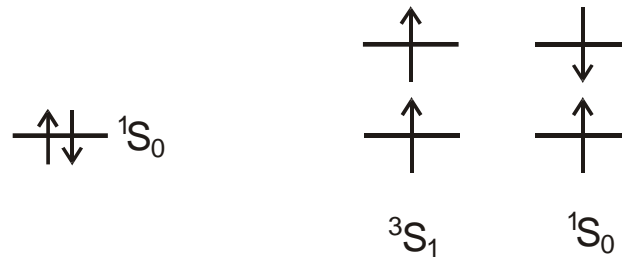
Das Pauli-Prinzip wurde zunächst als Pauli-Verbot formuliert, um das Fehlen einiger Linien im He-Spektrum zu erklären!

Ein gegebenes Orbital kann höchstens von 2 Elektronen besetzt werden. Wenn 2 Elektronen ein Orbital besetzen, so müssen ihre Spins antiparallel sein.

Energieniveaus des He-Atoms

Die Energieniveaus des He-Atoms lassen die Wirkung des Pauli-Verbotes erkennen.

Konfiguration: $1s^2$; Grundzustand: 1S_0



$$E(^3S_1) = E(^3S_0) - 6422 \text{ cm}^{-1}$$

Abb. 7.1: Grundzustand und angeregte Zustände des He-Atoms

Energien: 3S ist 6422 cm^{-1} niedriger als 1S_0

Erklärung: Im Singulettzustand gibt es kein Pauli-Verbot, das die Elektronen daran hindern könnte, nahe zusammen zukommen. Daraus ergibt sich eine hohe elektrostatische Abstoßung. Im Triplett-Zustand sorgt das Pauli-Prinzip dafür, dass die Elektronen auf Distanz bleiben, was eine geringere Wechselwirkung ergibt.

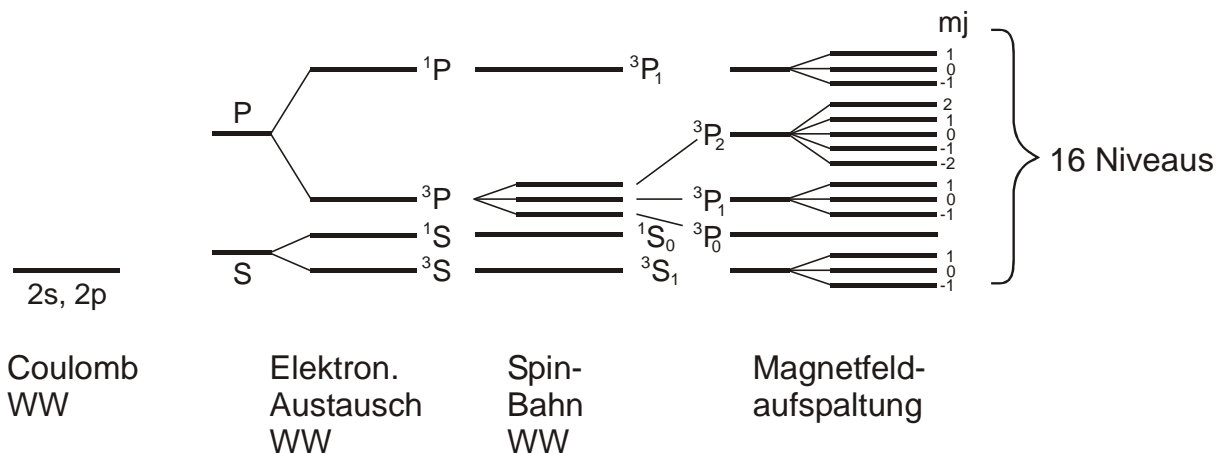


Abb. 7.2: Schema der Energiezustandsaufspaltung für $n = 2$ des He-Atoms aufgrund verschiedener Wechselwirkungen

7.3. Vektormodell der Atome

Die Prinzipien des He-Atoms können auf alle anderen Atome übertragen werden mit Hilfe des Vektormodells. In diesem werden die Quantenzahlen von Bahndrehimpuls und Spin vektoriell

zu einem Gesamtdrehimpuls addiert. Das Verfahren der Addition unterscheidet sich allerdings bei leichten und schweren Atomen. Während bei den leichten Atomen zunächst die Bahndrehimpulse (ℓ) und Spins (s) aller Elektronen jeweils zu einem Gesamtdrehimpuls (L) bzw. Gesamtspin (S) koppeln, die dann den Gesamtdrehimpuls J ergeben, erfolgt bei den schweren Atomen die Kopplung zwischen Bahn und Spin für jedes Elektron.

LS oder Russel-Saunders-Kopplung (für leichte Atome):

$$S = \sum_i s_i$$

\uparrow
 2 Elektronen $\uparrow \uparrow\downarrow$ $S = 0, 1$
 \uparrow
 3 Elektronen $\uparrow \uparrow \uparrow\downarrow$ $S = 3/2, 1/2$
 \uparrow

Nebenbemerkung: keine zyklischen Kombinationen; nur parallel/antiparallel

$$L = \sum_i \ell_i$$

\uparrow
 2p-Elektronen $\uparrow \uparrow\downarrow \rightleftarrows$ $L = 0, 1, 2$ (S, P, D)
 \uparrow
 3p-Elektronen $\uparrow \uparrow \uparrow\downarrow \rightleftarrows$ $L = 0, 1, 3$ (S, P, F)
 \uparrow

Nebenbemerkung: auch zyklische Kombinationen erlaubt

Die resultierenden L und S kombinieren zu einer neuen Quantenzahl J

zum Beispiel $L = 1, S = 1$ $\uparrow \uparrow\downarrow \rightleftarrows$ $J = 2, 1, 0$

Die Zahl der möglichen Werte von J wird durch die *Clebsch-Gordan-Formel*

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

gegeben. Wenn $S < L$ so hat Clebsch-Gordan-Formel $2S + 1$ Möglichkeiten;

wenn $L < S$ so hat die Clebsch-Gordan-Formel $2L + 1$ Möglichkeiten.

7.4. Aufbauprinzip des PSE und Terme

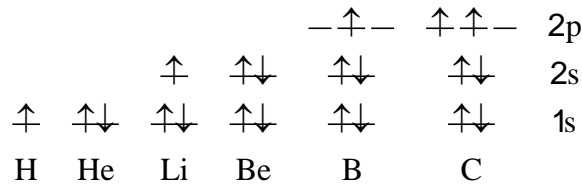


Abb. 7.3: Reihenfolge der Orbitale als Funktion der Energien

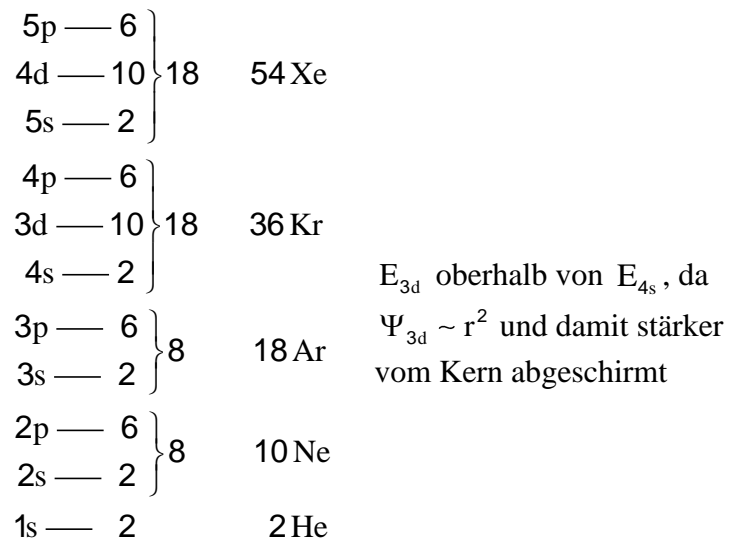
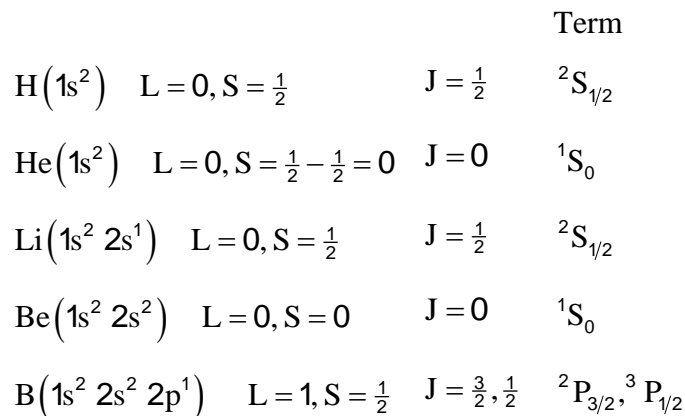


Abb. 7.4: Energetische Reihenfolge der Orbitale



Bor:

Grundzustand des Bors ist ³P_{1/2} wegen der dritten Hund'schen Regel: Grundzustand ist

J = |L - S|, wenn die Unterschale weniger als halb besetzt ist.

Kohlenstoff:

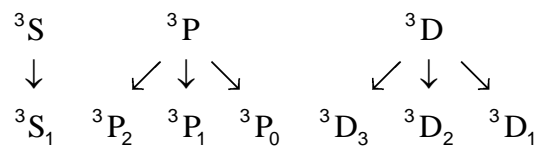
$$C(1s^2 2s^2 2p^2) \quad \ell_1 = 1, \ell_2 = 1, \quad s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}$$

$$L = 2, 1, 0 \quad S = 1, 0$$

i) Singulett Zustände ($S = 0$)

$${}^1S_0 \quad {}^1P_1 \quad {}^1D_2$$

ii) Triplett-Zustände ($S = 1$)



Von diesen 10 Zuständen bleiben aufgrund des Pauli-Verbotes nur die Zustände

$${}^1D_2, {}^3P_1, {}^1S_0 \quad (\text{Komplizierter wegen der Auswahl})$$

erhalten. Grundzustand (3. Hund'sche Regel) ist 3P_0 .

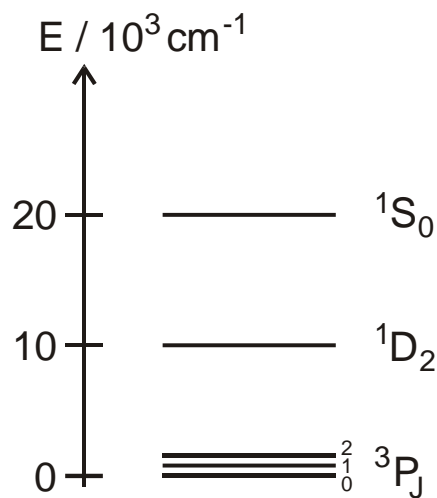
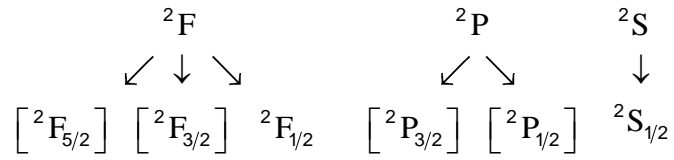
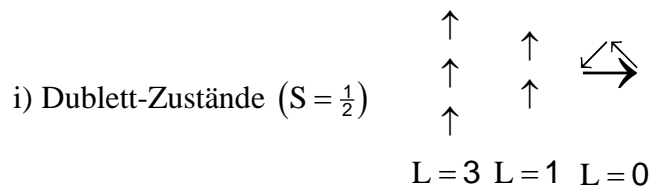


Abb. 7.5: Energieniveaus im Kohlenstoffatom

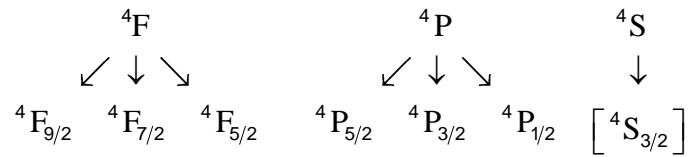
Stickstoff:

$$N(1s^2 2s^2 2p^3) \quad \ell_1 = 1, \ell_2 = 1, \ell_3 = 1, \quad s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}, s_3 = \frac{1}{2}$$

$$L = 3, 1, 0 \quad S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$



[] ≡ erlaubte Zustände



[] ≡ erlaubte Zustände, ${}^4S_{3/2}$ ist Grundzustand

Mögliche Zustände für einige Elektronenzustände ($n =$ Hauptquantenzahl) und ihre Grundzustände

| Konfiguration | mögliche Zustände | Grundzustand |
|---------------|---|--------------|
| ns^1 | $^2S_{1/2}$ | $^2S_{1/2}$ |
| ns^2 | 1S_0 | 1S_0 |
| np^1 | $^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$ | $^2P_{1/2}$ |
| np^2 | $^1S_0, ^1D_2, ^3P_J$ | 3P_0 |
| np^3 | $^2F_{5/2}, ^2F_{3/2}, ^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}, ^2S_{3/2}$ | $^2S_{3/2}$ |
| np^4 | $^1S_0, ^1D_2, ^3P_J$ | 3P_2 |
| np^5 | $^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$ | $^2P_{3/2}$ |
| np^6 | 1S_0 | 1S_0 |
| nd^1 | | $^2D_{3/2}$ |
| nd^2 | | 3F_2 |
| nd^3 | | $^4F_{3/2}$ |
| nd^4 | | 5D_0 |
| nd^5 | | $^6S_{5/2}$ |
| nd^6 | | 5D_4 |
| nd^7 | | $^4F_{9/2}$ |
| nd^8 | | 3F_4 |
| nd^9 | | $^2D_{5/2}$ |
| nd^{10} | | 1S_0 |

7.5. Hund'sche Regeln

In der Reihenfolge der Besetzung der Orbitale (Abbildung 7.3) tritt beim Kohlenstoffatom eine Schwierigkeit auf. Geht das sechste Elektron in dasselbe Orbital wie das fünfte oder geht es in ein noch freies Orbital? Wie stellt sich sein Spin ein?

Zur Beantwortung dieser Fragen helfen uns die ersten beiden von insgesamt drei Regeln, die von *F. Hund* aufgestellt wurden.

- 1) Elektronen besetzen möglichst nicht dieselbe Raumfunktion
- 2) 2 Elektronen, die zwei äquivalente Orbitale besetzen, stellen im niedrigsten Zustand ihre Spins parallel ein.

Die dritte Hund'sche Regel macht eine Aussage über die Stabilität von Zuständen bezüglich J , wenn dieses J aus gleichen L und S resultiert:

- 3) Für Zustände mit gleichen Quantenzahlen L und S ist derjenige mit dem kleinsten J am stärksten, wenn die Schale weniger als halb gefüllt ist.

8. Wechselwirkung von quantenmechanischen Systemen mit Licht

8.1. Elektromagnetische Wellen und oszillierende Dipole

Elektromagnetische Wellen können elektrische und magnetische Kräfte auf geladene Teilchen (Elektronen, Kerne) und auf magnetische Dipole (Elektronen- und Kernspins) ausüben.

Eine Lichtwelle entspricht einem zeitabhängigen Kräftefeld. Bei der Lichtabsorption werden Elektronen durch das oszillierende Feld in Bewegung gesetzt. Sie entspricht einem Prozess, bei dem Energie zwischen oszillierenden Dipolen (Elektronen) mit dem oszillierenden Strahlungsfeld (elektromagnetisches Feld) ausgetauscht wird. Dabei entspricht die Oszillation der Dipole der Bewegung von Elektronen in Bindungen relativ zu der positiven Kernladung.

Elektrische und magnetische Übergänge

Strahlung, also ein elektromagnetisches Feld, kann sowohl elektrische wie auch magnetische Kräfte auf ein molekulares System ausüben.

$$\text{Gesamtkraft: } F = e\vec{E} + \underbrace{\frac{e[\vec{H} \times \mathbf{v}]}{c}}_{\text{Lorentzkraft}}$$

↑
Coulomb-
Kraft

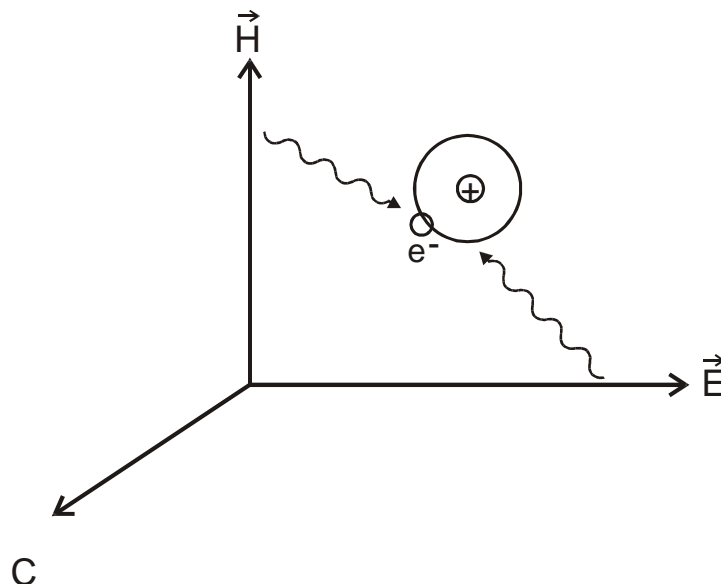


Abb. 8.1: Beeinflussung molekularer Systeme durch elektromagnetische Strahlung

Da $v_{\text{Elektron}} \leq 10^8 \text{ cm/s}$ ist, ist die magnetische Kraft sehr viel kleiner als die elektrische Kraft. Deshalb dominieren elektrische Dipolübergänge ($F \approx e\vec{E}$). Übergänge höherer Ordnung (Quadrupolübergänge) haben eine sehr viel geringere Wahrscheinlichkeit und spielen nur in bestimmten Fällen (Kernübergänge) eine Rolle.

Beispiele:

a) *Rotation:*

Ein rotierendes polares Molekül (permanentes Dipolmoment $\mu = q \cdot r$) „sieht aus“ wie ein oszillierender Dipol.

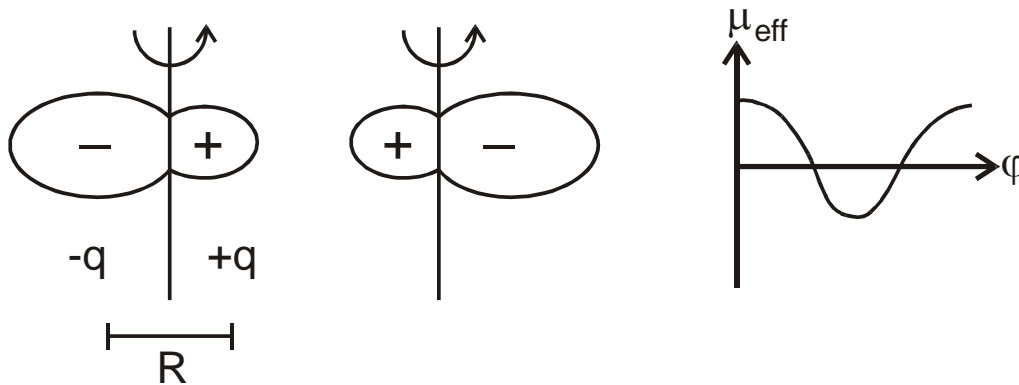


Abb. 8.2: Oszillation eines rotierenden Dipols

Regel: Rotationsübergänge (elektrischer Dipol) nur dann, wenn ein permanentes Dipolmoment vorliegt.

b) *Schwingungen*

Regel: Elektrische Dipolübergänge bei Schwingungen nur, wenn sich das Dipolmoment ändert. (Betonung: *Änderung*)

Beispiel CO_2 :

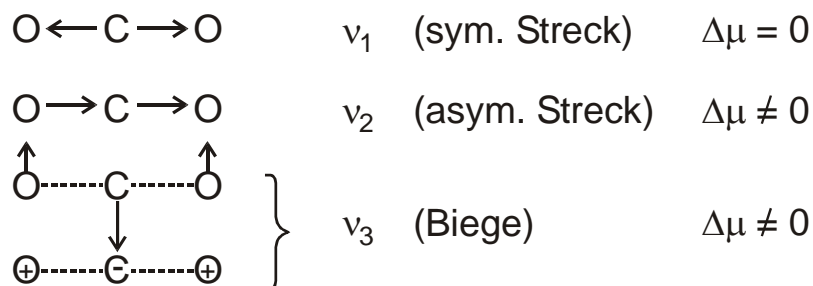


Abb. 8.3: Dipolmomentänderungen in den Normalschwingungen des CO_2

c) *Elektronische Übergänge*

Ein Dipolmoment kann sich auch ändern durch Umverteilung der Elektronen.

d) symmetrische Umverteilung \equiv keine Dipoländerung

z.B. S \rightarrow S-Übergänge sind verboten

e) unsymmetrische Umverteilung \equiv Dipoländerung

z.B. S \rightarrow P-Übergang (erlaubt) \equiv Bewegung einer Ladung entlang einer der Achsen

8.2. Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung und Übergangsmoment

Das Ziel der Quantenmechanik bei der Behandlung der Wechselwirkung von molekularen Systemen mit Licht ist die Berechnung der Wahrscheinlichkeit W_{if} , mit der ein Übergang zwischen den Zuständen i und f unter dem Einfluss des Lichtes stattfindet.

$$\begin{array}{l} W_{if} > 0 \left(\begin{array}{l} \text{erlaubter Übergang} \\ \text{verbotener Übergang} \end{array} \right) \Rightarrow \text{Auswahlregeln} \\ W_{if} = 0 \end{array}$$

Formale Behandlung

Ein elektromagnetisches Feld ist zeitabhängig.

$$E = E_0 \cos(\omega t)$$

Die potentielle Energie, die ein Dipol mit dem Dipolmoment $\mu = q \cdot r$ im oszillierenden Feld annimmt, beträgt:

$$V(t) = \mu E = \mu E_0 \cos(\omega t)$$

Damit wird der Hamilton-Operator \hat{H} in der Schrödingergleichung zeitabhängig:

$$\hat{H}(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(t)$$

Postulat der Quantenmechanik:

$$\hat{H}(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{d\Psi(x,t)}{dt}$$

Dies ist die so genannte *zeitabhängige Schrödinger-Gleichung*.

Lösungen dieser Gleichungen sind:

a) \hat{H} ist zunächst nur eine Funktion von x ($\hat{H}(x)$). Dann beschreibt die Lösung

$$\Psi(x, t) = \Psi(x) \exp(-iEt/\hbar)$$

die Bewegung eines Teilchens, mit definierter Energie, die zu einem der stationären Zustände gehört (Nebenbemerkung: t-Abhängigkeit steht im Exponentialterm).

Die entsprechende Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} |\Psi^*(x, t)|^2 &= \left| \Psi^*(x) \exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right) \Psi(x) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \right| \\ &= |\Psi(x)|^2 \end{aligned}$$

ist aber unabhängig von der Zeit.

b) \hat{H} ist eine Funktion von x und t ($\hat{H}(x, t)$). Dann ist $\hat{H}(x, t)$ und

$$\Psi(x, t) = \sum_i c_n \Psi_n(x) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right)$$

ist die allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung.

Die allgemeine Lösung für nicht-stationäre Zustände ist demnach eine lineare Kombination aus Lösungen für stationäre Zustände. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi^*(x, t)|^2$ ist zeitabhängig. Die Koeffizienten c_n sind die Amplituden der Wellenfunktion Ψ_n zur Zeit t . c_n^2 ist also die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System zur Zeit t im Zustand n befindet.

Anwendung auf den harmonischer Oszillator:

Der Schrödingergleichung-Ansatz lautet:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} k r^2 + \underset{\uparrow}{V(r, t)} \right) \Psi(r, t) = i \hbar \frac{d\Psi(r, t)}{dt}$$

zeitabhängige Störung

$$(V(r, t) = \mu E = \mu E_0 \text{ const})$$

mit den Lösungen (siehe oben):

$$\Psi(r, t) = \sum_{v=0}^{\infty} c_v \Psi_v(r) \exp\left(-\frac{iE_v t}{\hbar}\right)$$

$c_v^2 \equiv$ Wahrscheinlichkeit, dass sich der Oszillator zur Zeit t im Zustand v befindet.

Übergangsmomente

Ein Oszillator befinde sich zur Zeit t im Zustand mit der Wellenfunktion Ψ_i . Wie ändert sich dieser Zustand, wenn man das Feld $V(r, t)$ anschaltet? Welches ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich der Oszillator danach im Zustand Ψ_f befindet, dass also Lichtabsorption stattfindet?

Antwort:

Komplizierte Rechnung mit folgendem Ergebnis für die Wahrscheinlichkeit c_f^2 , dass sich der Oszillator im Zustand f aufhält.

$$c_f^2 = E_0^2 \underbrace{\left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_f^*(qr) \Psi_i dr \right\}^2}_{\text{Übergangsmoment}} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{\pi(E_f - E_i - h\nu)t}{\hbar} \right]}{[E_f - E_i - h\nu]^2}$$

Das Integral $R_{if} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_f^*(qr) \Psi_i dr \equiv \langle \Psi_f | \mu | \Psi_i \rangle$ nennt man Übergangsmoment.

Für einen erlaubten Übergang muß $R_{if} > 0$ sein.

Für den harmonischen Oszillator zum Beispiel gilt:

$$\begin{array}{ll} R_{01} \equiv \text{endlich; das heißt erlaubt} & \text{Auswahlregel} \\ R_{02} \equiv 0; \text{ das heißt nicht erlaubt} & \Delta v = \pm 1 \end{array}$$

8.3. Einsteinkoeffizienten und Oszillatorenstärke

Einstein hat 1917 die Wechselwirkung von Molekülzuständen mit Strahlung systematisiert und dazu Absorption und Emission folgenden Strahlungsprozessen zugeordnet:

Dazu gilt für ein System mit 2-Energieniveaus im Gleichgewicht mit Strahlung:

- Für die Geschwindigkeit des Übergangs $1 \rightarrow 2$:

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{12} N_1 u(\nu)$$

B_{12} ist in dieser Gleichung der *Einsteinkoeffizient für Absorption*, N_1 steht für die Zahl der Moleküle im Zustand (1) und $u(\nu)$ gibt die Strahlungsenergiedichte an.

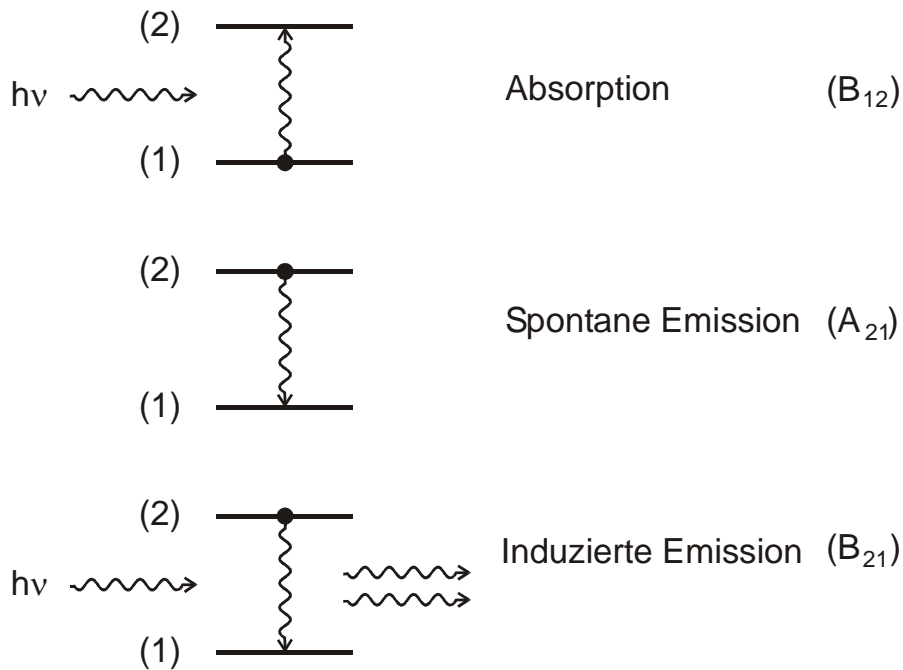


Abb. 8.4: Strahlungsprozesse und ihre Koeffizienten nach Einstein

- Für den entsprechenden Übergang $2 \rightarrow 1$ gilt:

$$\frac{dN_1}{dt} = B_{21} N_2 u(\nu) + A_{21} N_2$$

Hierin ist B_{21} der *Einsteinkoeffizient für induzierte Emission* und A_{21} steht für den *Einsteinkoeffizienten für die spontane Emission*. A_{21} ist identisch mit der reziproken Strahlungslebensdauer ($A_{21} = \tau^{-1}$).

- Im stationären Fall gilt:

$$B_{12} N_1 u(\nu) = B_{21} N_2 u(\nu) + A_{21} N_2$$

Da im thermischen Gleichgewicht darüberhinaus die Zustände (1) und (2) entsprechend dem Boltzmann-Gesetz besetzt sind

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left[\frac{-E_1 + E_2}{kT}\right] = \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \quad \text{wobei } E_2 - E_1 = h\nu$$

folgt

$$B_{12} u(\nu) \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) = B_{21} u(\nu) + A_{21}$$

und nach Auflösen nach $u(\nu)$:

$$u(\nu) \left[B_{12} \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - B_{21} \right] = A_{21}$$

$$u(\nu) = \frac{A_{21}/B_{12}}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - \frac{B_{21}}{B_{12}}}$$

Vergleich mit der Planck'schen Strahlungsformel:

$$u(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

liefert die folgenden Beziehungen zwischen den Koeffizienten:

$$\begin{aligned} A_{21}/B_{12} &= 8\pi h \nu^3 / c^3 \\ B_{21}/B_{12} &= 1 \end{aligned}$$

Das heißt, dass

- die Einsteinkoeffizienten für Absorption und stimulierte Emission gleich sind,
- der Einsteinkoeffizient für spontane Emission im Verhältnis zu Absorption oder induzierter Emission mit ν^3 wächst. Spontane Emission wird deshalb bei großen Energiedifferenzen zwischen den Niveaus immer bedeutender. Entsprechend nimmt die Geschwindigkeit für die induzierte Emission (B_{21}) relativ zur spontanen bei kleinen Energiedifferenzen zu. (Nicht umsonst ist der Laser im IR-Bereich entdeckt worden!)

Beispiele:

Für erlaubte Übergänge (zum Beispiel $\Delta E = 50000 \text{ cm}^{-1}$) liegt τ typischerweise bei 10^{-8} s .

Für sehr kleine Energieunterschiede (wie zum Beispiel 10^{-4} cm^{-1} bei der Orientierung von Kernspins im Magnetfeld) ist die Strahlungslebensdauer dagegen in der Größenordnung von 10^{19} s (Alter des Universums!).

Zusammenhänge zwischen Einsteinkoeffizienten und Molekülparametern

Der Einstein-Koeffizient für die spontane Emission A_{21} ist verknüpft mit dem quantenmechanischen Übergangsmoment eines Übergangs zwischen zwei Energieniveaus in einem Atom oder Molekül:

$$A_{21} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \left| \int \Psi_1^* \mu_{12} \Psi_2 d\tau \right|^2 = \frac{1}{\tau_s}$$

Hierbei ist das Integral das Übergangsmoment und μ_{12} der Dipolmomentoperator.

Gleichzeitig ist A_{21} gleich der inversen Strahlungslebensdauer τ_s des angeregten Zustands.

Auch Größen wie *Absorptionskoeffizienten* σ_{12} , *natürliche Linienbreiten* $\delta\nu_n$ und die *Oszillatorenstärke* sind mit den Einsteinkoeffizienten verknüpft:

$$\int \sigma_{12} d\nu = \frac{h\nu}{c} B_{12} = \frac{\lambda^2}{8\pi} A_{21}$$

$$\delta\nu_n = \frac{A_{21}}{2\pi}$$

$$f_{12} = \frac{2m\varepsilon_0 h\nu}{\pi e^2} B_{12}$$

Die Oszillatorenstärke ist normiert. Für alle möglichen Übergänge ausgehend von einem Energieniveau gilt:

$$\sum_k f_{ik} = 1$$

Ebenfalls lässt sich der *Brechungsindex* mit dem Konzept der Oszillatorenstärke erklären.

Der Brechungsindex besteht allgemein aus einem reellen und einem imaginären Anteil:

$$n = n' - i\kappa$$

wobei für die beiden Anteile

$$n'_i = 1 + \frac{N_i e^2}{2\varepsilon_0 m} \sum_k \frac{(\nu_{ik}^2 - \nu^2) f_{ik}}{(\nu_{ik}^2 - \nu^2)^2 + \gamma_{ik}^2 \nu^2}$$

$$\kappa_i = \frac{N_i e^2}{2\varepsilon_0 m} \sum_k \frac{\nu f_{ik} \gamma_{ik}}{(\nu_{ik}^2 - \nu^2)^2 + \gamma_{ik}^2 \nu^2}$$

$$\kappa = \frac{\lambda_0 \sigma_{12}}{4\pi} \left(N_1 - N_2 \frac{g_1}{g_2} \right)$$

gilt.

Laser

Die Entdeckung der induzierten Emission, das heißt Strahlungsübergang in Gegenwart eines elektromagnetischen Feldes, hat schließlich zur Entdeckung des Lasers (**light amplification by stimulated emission of radiation**) geführt. Laserstrahlung zeichnet sich aus durch die Eigenschaften der *Monochromasie*, der *Kohärenz* und der *geringen Divergenz*.

Entsprechend des Ausdrucks für die Strahlungsenergiedichte nach Planck/Einstein

$$u(\nu) = \frac{A_{21}/B_{12}}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - \frac{B_{21}}{B_{12}}}$$

ergibt sich für das Verhältnis von spontaner Emission und induzierter Emission

$$\frac{A_{21}}{B_{21}u(\nu)} = \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1$$

Man kann zwei Fälle unterscheiden:

- wenn $h\nu \gg kT$ ist, dann ist die spontane Emission sehr viel wahrscheinlicher als die induzierte. Das gilt für normale elektronische Übergänge im UV/VIS-Bereich.
- wenn $h\nu \ll kT$ ist, wird die induzierte Emission wichtig. Das gilt besonders für den Mikrowellen- und IR-Bereich. Dann geht $\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \rightarrow 1$ und

$$\left(\frac{A_{21}}{B_{21}u(\nu)} \right) \rightarrow 0$$

Induzierte Emission ist das Ergebnis der Wechselwirkung eines Atoms/Moleküls mit der einfallenden Strahlung. Die gezwungenen atomaren Oszillatoren haben eine feste Phasenbeziehung zur einfallenden Strahlung: *Kohärenz*.

Um abzuschätzen, wie induzierte Emission, also Laserwirkung, zu erreichen ist, betrachtet man die allgemeine Gleichung für die Emissions-/Absorptions-Rate:

$$\frac{\text{Emissionsrate}}{\text{Absorptionsrate}} = \frac{N_2 (A_{21} + B_{21} u(\nu))}{N_1 B_{12} u(\nu)} = \frac{N_2}{N_1} \left(1 + \frac{A_{21}}{B_{12} u(\nu)} \right)$$

$$\approx \frac{N_2}{N_1} \left(\text{da } \frac{A_{21}}{B_{12} u(\nu)} \ll 1 \text{ für } h\nu \ll kT \right)$$

Das Verhältnis dieser Raten ist also für den Fall kleiner Energieübergänge in etwa gleich dem Verhältnis der Besetzungszahlen.

Im thermischen Gleichgewicht ist immer $N_2 < N_1$. Die Emissionrate kann deshalb nur größer als die Absorptionsrate werden, wenn (2) invertiert ist. Das heißt man braucht einen vorgeschalteten Pumpprozess, in dem das Niveau (2) erhöht bevölkert wird.

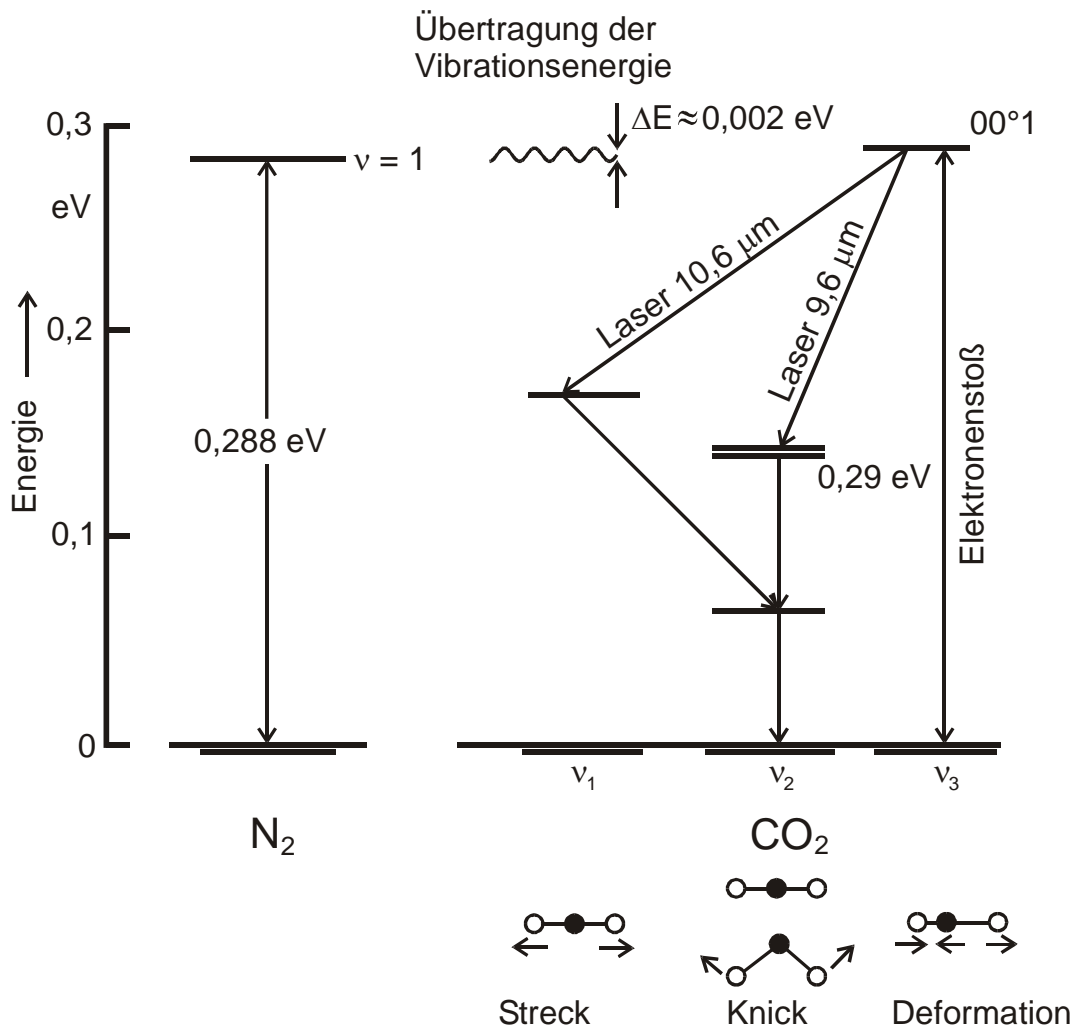


Abb. 8.5: Energieniveaus des CO₂-Lasers

Im Falle des CO₂-Lasers (Abbildung 8.5) erfolgt die Laserstrahlung zwischen angeregten Zuständen der verschiedenen Normalschwingungen. Das Ausgangsniveau (001) der angeregten ν_3 -Schwingung wird dabei bevölkert durch resonante Energieübertragung von N₂ ($\nu = 1$), das seinerseits durch eine elektrische Entladung in N₂ erzeugt wird. Wichtig für die Laseraktivität des N₂/CO₂-Systems ist, dass die unteren Strahlungsniveaus ($\nu_1 = 1$ bzw. $\nu_2 = 2$) praktisch nicht besetzt und damit eine Inversion von $\nu_3 = 1$ erreicht wird.

Laseremission beginnt immer mit spontaner Emission. Durch Einbringen in einen Resonator wird aber nur Emission in Richtung der Resonatorachse verstärkt.

In diesem Fall enthält die ausgehende Strahlung mehr Photonen als die eingehende. Dadurch wird das obere Niveau entvölkert. Die Verstärkung wird kleiner und setzt aus, wenn das thermische Gleichgewicht hergestellt ist.

9. Molekülspektroskopie

Zur Behandlung der Spektren von Molekülen geht man den Weg von der Quantenmechanik zur statistischen Mechanik und unterteilt die Molekülspektroskopie in folgende Aspekte:

- a) Ausdrücke für die Energieniveaus
- b) Berechnung der Frequenzen im Spektrum durch Anwendung der Auswahlregeln
- c) Erscheinungsbild des Spektrums aus Besetzungszahlen

Die Grundlage ist eine weitere Regel der Quantenmechanik:

Wenn der Hamilton-Operator eines Systems separierbar ist, so ist die Gesamtwellenfunktion das *Produkt* aus den einzelnen Wellenfunktionen und die Energien sind die *Summen* der einzelnen Energien.

$$E_{\text{mol}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}}$$

$$\Psi = \Psi_{\text{el}} \cdot \Psi_{\text{vib}} \cdot \Psi_{\text{rot}} \cdot \Psi_{\text{trans}}$$

9.1. Reine Rotationsspektren

Reine Rotationsspektren erhält man nur, wenn das Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzt, da für das Übergangsmoment gilt:

$$R_{if} = \mu_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_f |\cos \Theta| \Psi_i \, d\mathbf{r} \quad \text{mit } \mu_0: \text{ permanente Dipolmoment}$$

9.1.1. Zweiatomige und lineare polyatomige Moleküle

Solche Moleküle haben ein Trägheitsmoment (I), aber zwei Rotationsfreiheitsgrade.

Beispiel: HCl, COS, HC=CCl

Das Trägheitsmoment steht senkrecht auf der Molekülachse. Der Grund dafür sind die insgesamt 6 Freiheitsgrade (FG):

3 FG für die Bewegung des Schwerpunktes

1 FG für die Bewegung der Atome gegeneinander, was einer Schwingung entspricht

2 FG für die Bewegung um eine Rotationsachse senkrecht zur Kernachse

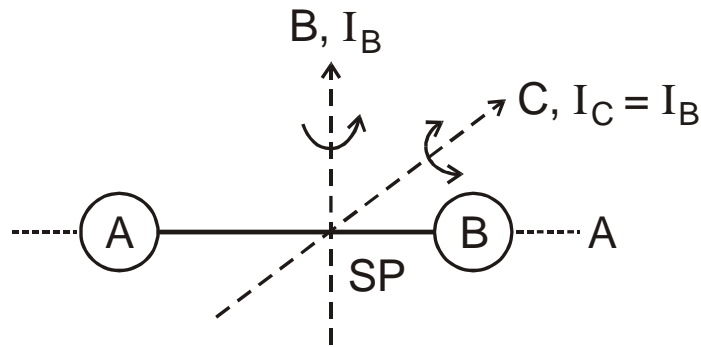


Abb. 9.1: Rotationsachsen und Trägheitsmomente zweiatomiger und linearer, polyatomiger Moleküle ($I_B = I_C$)

a) *Energieniveaus*

Die Quantenmechanik liefert für die Energien eines starren Rotators $E = \frac{L^2}{2I}$

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BhcJ(J+1)$$

mit $B = \frac{\hbar}{4\pi cI} [\text{cm}^{-1}]$ Rotationskonstante und $I = (I \perp) = \mu r^2$

b) *Frequenzen:*

Die Auswahlregel lautet $\Delta J = \pm 1$. Dies entspricht im Prinzip der Erhaltung des Drehimpulses, da das Photon auch einen Drehimpuls hat.

Dann folgt für die erlaubten Energiedifferenzen und Frequenzen:

$$\begin{aligned} \Delta E_{J',J''} &= E_{J'} - E_{J''} \\ \Delta E &= Bhc [J'(J'+1) - J''(J''+1)] \end{aligned}$$

Annahme Absorption: $J' = J'' + 1$

$$\begin{aligned} \text{Daraus folgt: } \Delta E_{J',J''} &= Bhc [(J''+1)(J''+2) - J''(J''+1)] \\ &= Bhc (J''+1)[J''+2 - J''] = 2Bhc(J''+1) \\ & \quad J'' = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

und damit für die Frequenzen:

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = 2B(J''+1)$$

Wegen der Größe der Rotationskonstanten B liegen die Spektren im FIR- bzw. Mikrowellenbereich.

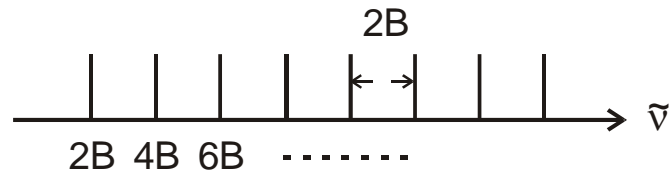


Abb. 9.2: Frequenzen des Rotationspektrums eines zweiatomigen (linearen polyatomigen) Moleküls

c) *Faltung mit Besetzungszahlen:*

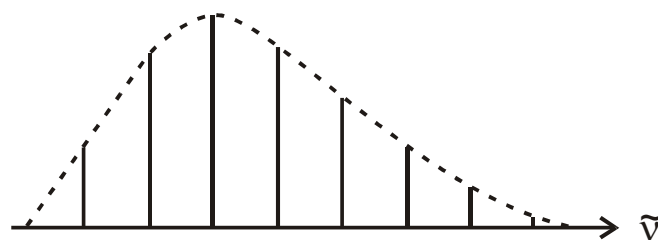


Abb. 9.3: Erscheinungsbild des Rotationspektrums für die Frequenzen aus der oben gezeigten Abbildung

Wegen der Besetzungszahlverteilung

$$N_{J'} = (2J' + 1) \exp\{-Bhc(J(J' + 1))\}$$

wird das Erscheinungsbild des Spektrums entsprechend modifiziert.

Aus den Spektren können als Molekülinformation die Bindungslängen gewonnen werden.

Beispiel: HCl ($B = 10.59 \text{ cm}^{-1}$) Lage des Spektrums: z.B: $J = 10$; $2BJ \approx 200 \text{ cm}^{-1}$

(Mikrowellenbereich)

Die Messung von B liefert zunächst das Trägheitsmoment I und damit die Bindungslänge

$$r = 1.3 \dots \text{Å}.$$

Wie erhält man Bindungslängen bei linearen polyatomigen Molekülen wie zum Beispiel COS?

Das Spektrum liefert nur eine Rotationskonstante und damit ein Trägheitsmoment. Wir müssen aber zwei Bindungslängen bestimmen ($r_{\text{CO}}, r_{\text{CS}}$). Daher brauchen wir ein zweites Trägheitsmoment, das durch Isotopsubstitution erhalten werden kann:

$$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S} \quad B = 0.202864 \text{ cm}^{-1}$$

$$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S} \quad B = 0.197910 \text{ cm}^{-1}$$

Merke:

Rotationskonstanten lassen sich mit hoher Genauigkeit messen, sodass auch Isotopieeffekte leicht nachweisbar sind.

Zentrifugaleffekt

Moleküle als starre Rotatoren sind nur eine Näherung. Wenn ein Molekül schnell rotiert, haben die Massen aufgrund der Zentrifugalkraft die Tendenz, auseinander zu wandern. Das führt zu einer Zunahme des Trägheitsmoments und damit zur Abnahme von B . Die Spektrallinien rücken näher zusammen.

$$E = B_0 hc J(J+1) - C_0 hc [J(J+1)]^2$$



Abb. 9.4: Spektrum eines zweiatomigen (linearen polyatomigen) Moleküls mit Zentrifugaleffekt (gestrichelte Linien)

Der Zentrifugaleffekt ist klein ($C_0 \approx 10^{-4} B_0$), aber bei hohen J leicht nachweisbar.

9.1.2. Nicht-lineare polyatomige Moleküle

Nicht-lineare polyatomige Moleküle haben allgemein drei Trägheitsmomente (I_A, I_B, I_C) und drei Rotationsfreiheitsgrade. Aufgrund weiterer Symmetrien unterscheidet man symmetrische Kreisel, sphärische Kreisel und unsymmetrische Kreisel.

a) Symmetrische Kreisel

Symmetrische Kreisel sind ausgezeichnet durch zwei Trägheitsmomente I_A (in der Molekülachse) und $I_B = I_C$ (senkrecht zur Molekülachse). Je nachdem, welches von beiden größer ist, unterscheidet man:

iii) prolat: $I_{\parallel} < I_{\perp}$

iv) oblat: $I_{\parallel} > I_{\perp}$

($I_A = I_{\parallel}$; $I_B = I_{\perp}$)

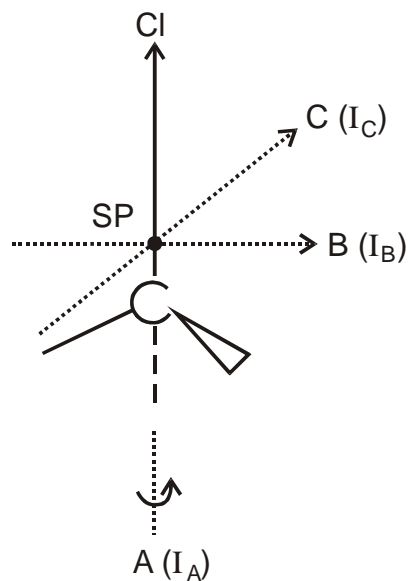


Abb. 9.5: Rotationsachsen und Trägheitsmomente des CH_3Cl

Die Existenz von zwei Trägheitsmomenten führt auf zwei Quantenzahlen (J, K). Durch die Projektion von J auf die Kernverbindungsachse erhält man K ($K = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm J$).

Die Energie der Rotation hängt auch von K ab.

$$E_{J,K}/hc = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$

mit $B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}}$ und $A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}}$

Für kleine Werte von K gilt:

Die Rotation erfolgt praktisch nur um die B -Achse. Die Energie hängt ab von I_{\perp} . Da $I_{\perp} > I_{\parallel}$ ist $A > B$ und damit die Gesamtenergie E klein.

Für große K gilt:

Das Molekül rotiert praktisch nur um die A -Achse. Die Energie hängt von I_{\parallel} ab und ist damit groß.

Beispiel: Es sei für ein Molekül angenommen, dass $A = 10B$ und damit $I_{\perp} = 10I_{\parallel}$. Dann gilt für die Energien

$$\frac{E}{hc} = BJ(J+1) + 9BK^2$$

| J | K | $E_{J,K}/hc$ |
|---|---------|--------------|
| 1 | 0 | 2B |
| | ± 1 | 11B |
| 2 | 0 | 6B |
| | ± 1 | 15B |
| | ± 2 | 42B |
| 3 | 0 | 12B |
| | ± 1 | 21B |
| | ± 2 | 48B |
| | ± 3 | 93B |

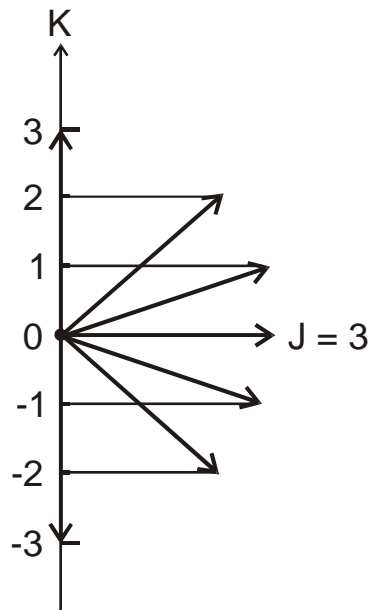


Abb. 9.6: Zur Bedeutung der Quantenzahlen J und K eines symmetrischen Kreisel
(Beispiel: $J = 3, K = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$)

b) Sphärische Kreisel

Diese haben drei identische Trägheitsmomente $I_A = I_B = I_C$ und nur eine einzige Rotationskonstante (Beispiel: CH_4 und CCl_4).

Damit lautet die Energieformel

$$E = B h c J(J + 1)$$

Nebenbemerkung:

Sphärische Kreisel haben keine reinen Rotationsspektren, da das Dipolmoment fehlt.

c) Unsymmetrische Kreisel

Diese haben drei ungleiche Trägheitsmomente ($I_A \neq I_B \neq I_C$). Beispiel CHFClBr . Die Energieformel enthält drei Quantenzahlen und ist äußerst kompliziert.

9.2. Reine Schwingungsspektren

9.2.1. Harmonischer Oszillator

Die Voraussetzung für ein reines Schwingungsspektrum ist, dass sich die Dipolmomente von Ausgangs- und Endniveau unterscheiden; der Dipolmomentsoperator also ungleich Null ist.

Homomolekulare Moleküle wie N₂, H₂ oder O₂ haben kein Schwingungsspektrum.

a) Energieniveaus

$$E = h \nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

b) Frequenzen

Mit der Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ folgt für Unterschiede der Energieniveaus und damit für die Frequenzen:

$$\begin{aligned} \Delta E = E_{v+1} - E_v &= h \nu \left[v + 1 + \frac{1}{2} - v - \frac{1}{2} \right] = h \nu \\ h \nu &= h c \tilde{\nu} \rightarrow \tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{h c} \end{aligned}$$

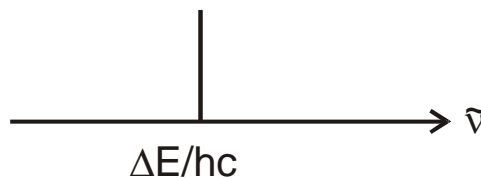


Abb. 9.7: Spektrum des harmonischen Oszillators

9.2.2. Anharmonischer Oszillator

Der anharmonische Oszillator unterscheidet sich vom harmonischen Oszillator durch die Potentialform und die Lage der Energieniveaus. (siehe Abbildung 5.5).

Morse-Potential (empirisch)

$$V(R) = D_e \left\{ 1 - \exp(-a(R - R_e)) \right\}^2$$

mit $a = \pi \nu_e \left(\frac{2\mu}{D_e} \right)^{\frac{1}{2}}$ und $D_e = D_0 + \frac{1}{2} h \nu_e$

Lennard-Jones-Potential

$$V(R) = 4 \epsilon_0 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6$$

a) Energieniveaus

Die Schrödinger-Gleichung kann für das Morse-Potential exakt gelöst werden. Man erhält als Ergebnis:

$$E_v = h\nu \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right]$$

wobei durch $x_e = \frac{\pi h \nu_e}{2D_e}$ die Anharmonizität berücksichtigt wird. Wenn x_e bekannt ist, kann

die Dissoziationsenergie D_e bestimmt werden.

b) Frequenzen und Erscheinungsbild des Spektrums

Die Auswahlregel im Falle des anharmonischen Oszillators lautet:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$$

Das heißt es sind auch höhere Übergänge zulässig. Da zusätzlich der $0 \rightarrow 1$ Übergang eine kleinere Energie hat, als der $1 \rightarrow 2$ Übergang, wird das Spektrum schnell kompliziert. Dies gilt insbesondere für höhere Temperaturen, bei denen der erste angeregte Schwingungszustand merklich besetzt ist.

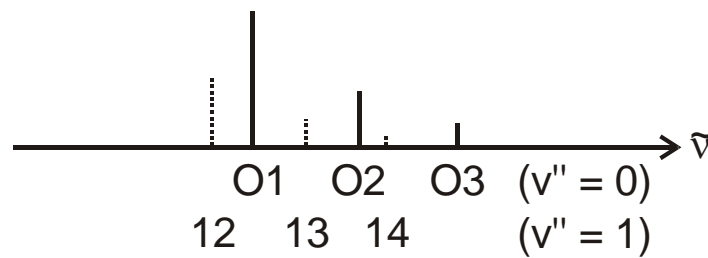


Abb. 9.8: Spektrum des anharmonischen Oszillators. Beachte: Die Übergänge 02, 03, 13 und 14 sind stark überhöht.

Bestimmung von D_e aus einem anharmonischen Spektrum:

$$1 \rightarrow 0: \Delta E_1 = h\nu \left\{ \underbrace{\left[\frac{3}{2} - \frac{9}{4} x_e \right]}_{v=1} - \underbrace{\left[\frac{1}{2} - \frac{1}{4} x_e \right]}_{v=2} \right\}$$

$$= h\nu \{1 - 2x_e\}$$

$$2 \rightarrow 0: \Delta E_2 = h\nu \left\{ \left[\frac{5}{2} - \frac{25}{4} x_e \right] - \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{4} x_e \right] \right\}$$

$$= h\nu \{2 - 6x_e\}$$

$$\frac{\Delta E_1}{1-2x_e} = \frac{\Delta E_2}{2-6x_e} \Rightarrow x_e = \frac{2\Delta E_1 - \Delta E_2}{6\Delta E_1 - 2\Delta E_2}$$

Durch Einsetzen von x_e kann D_e bestimmt werden.

$$D_e = \frac{\pi h \nu_e}{2x_e}$$

Nebenbemerkung: D_e ist nicht zu erhalten aus reinen $\Delta v = \pm 1$ Spektren wegen der Besetzungszahlen.

9.2.3. Schwingungs-Rotationsspektren

Ein Molekül schwingt und rotiert gleichzeitig. Für die Gesamtenergie der Bewegung gilt:

a) Energieniveaus

$$E_{v,J} = h \nu \left(v + \frac{1}{2} \right) + B h c J(J+1)$$

b) Frequenzen

Die Auswahlregeln für Vibrations-Rotations-Übergänge lauten:

$$\Delta v = \pm 1; \Delta J = 0, \pm 1$$

wobei $\Delta J = 0$ nur in speziellen Fällen auftritt, nämlich wenn ein elektronisches Bahndrehmoment um die Kernachse eines linearen Moleküls existiert. Das ist zum Beispiel bei NO (${}^2\Pi$) der Fall.

Aufgrund der Auswahlregeln werden für denselben vibronischen Übergang folgende Rotationsübergänge möglich:

i) $\Delta v = 1, \Delta J = -1$

zum Beispiel: $v'' = 0 \rightarrow v' = 1, J'' = 1 \rightarrow J' = 0$

$$\Delta E = h \nu + B h c (0 - 2) = h \nu - 2 B h c$$

allgemein gilt:

$$\Delta E_{v''v',J''J'} = h \nu - 2 B h c J'' \quad \text{mit } J'' = 1, 2, 3, \dots$$

Dies ist der so genannte P-Zweig des vibronischen Übergangs

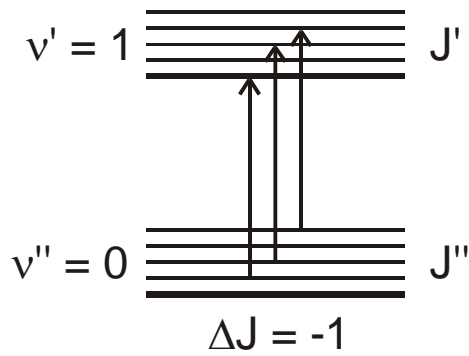


Abb. 9.9: P-Zweig der Rotationsübergänge zwischen zwei Schwingungsniveaus

ii) $\Delta v = 1, \Delta J = +1$

zum Beispiel: $v'' = 0 \rightarrow v' = 1, J'' = 0 \rightarrow J' = 1$

$$\Delta E = h\nu + Bhc(2 - 0) = h\nu + 2Bhc$$

allgemein gilt:

$$\Delta E_{v'',v',J'',J'} = h\nu + 2Bhc(J'' + 1) \quad \text{mit } J'' = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Dies ist der so genannte R-Zweig.

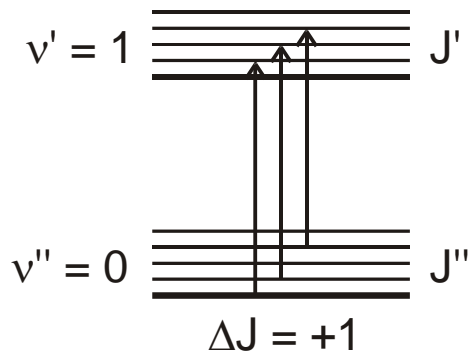


Abb. 9.10: R-Zweig der Rotationsübergänge zwischen zwei Schwingungsniveaus

iii) $\Delta v = 1, \Delta J = 0$

$$\Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu}_e \quad \text{Q-Zweig (besteht nur aus einer einzigen Linie)}$$

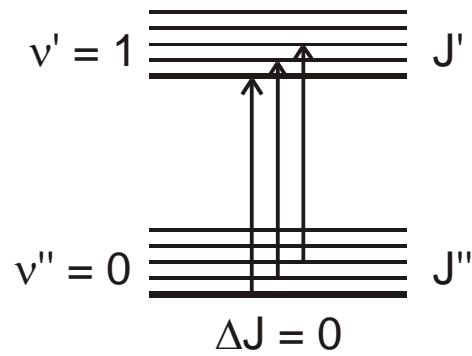


Abb. 9.11: Q-Zweig der Rotationsübergänge zwischen zwei Schwingungsniveaus

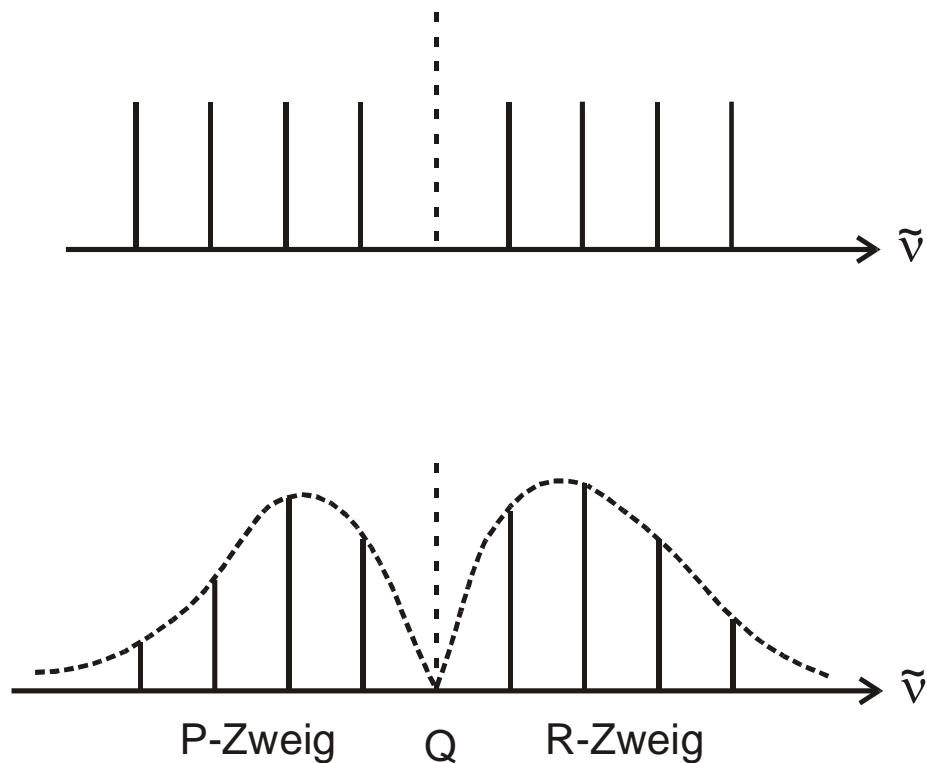


Abb. 9.12: Frequenzen und Erscheinungsbild von Schwingungs-Rotations-Spektren zweiatomiger Moleküle

Genauere Untersuchungen zeigen, dass B wegen des Zentrifugaleffektes nicht konstant ist. Dadurch rücken die Rotationsenergieniveaus für höhere J näher zusammen. Das heißt bei höheren Frequenzen werden die Abstände zwischen den Linien kleiner.

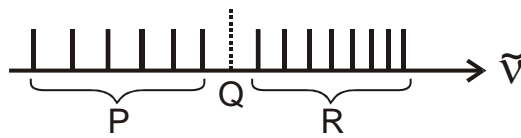


Abb. 9.13: Frequenzen und Erscheinungsbild von Schwingungs-Rotationsspektren zweiatomiger Moleküle mit Zentrifugaleffekt

9.3. Elektronenspektren

Im Gegensatz zu Rotations- und Schwingungsspektren, bei denen die Wechselwirkung mit Licht aufgrund der Kernbewegung erfolgt, reflektieren Elektronenspektren die Wechselwirkung mit den verschiedenen Molekülorbitalen. Elektronische Übergänge liegen im UV/VIS-Bereich.





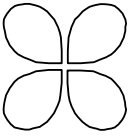
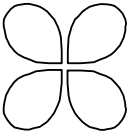
9.3.1. Symmetrie von Molekülwellenfunktionen

Die Ursache der Wechselwirkung von Molekülorbitalen mit Licht ist die Änderung der Symmetrie. Solche Betrachtungen gehören in den Bereich der „Gruppentheorie“.

a) Lineare und 2-atomige Moleküle

Solche Moleküle besitzen eine Zylindersymmetrie. Bei der Rotation um die Kernachse ändert sich die Wellenfunktion allgemein um $\exp(im\varphi)$ mit $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Ähnlich wie bei den Atomwellenfunktionen wählt man für die Molekülorbitale entsprechender Symmetrien die folgende Nomenklatur:

| Atom | | Molekül | |
|---|---|---|----------------------------|
|  | s |  | $m = 0 \rightarrow \Sigma$ |
|  | p |  | $m = 1 \rightarrow \Pi$ |
|  | d |  | $m = 2 \rightarrow \Delta$ |

b) *Homomolekulare Moleküle* haben darüberhinaus ein Zentrum der Inversion. Das bedeutet, dass jede Wellenfunktion entweder symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich des Inversionszentrums ist.

$$\Psi_n(\mathbf{r}) = \Psi_n(-\mathbf{r}) \quad \text{symmetrisch} \rightarrow \text{Abkürzung: gerade „g“}$$

$$\Psi_n(\mathbf{r}) = -\Psi_n(-\mathbf{r}) \quad \text{antisymmetrisch} \rightarrow \text{Abkürzung: ungerade „u“}$$

c) Σ -Zustände treten darüberhinaus als Σ^+, Σ^- auf. Dies bezeichnet die Änderung des Vorzeichen der Wellenfunktion bei Reflexionen an einer Ebene durch die beiden Kerne.

Termsymbolik bei 2-atomigen Molekülen

$$2S+1 \Lambda_{g,u}$$

Beispiel: O₂

Die untersten vier Elektronenzustände haben die Terme:

$$X \ ^3\Sigma_g^+; a \ ^1\Delta_g; b \ ^1\Sigma_g^-; A \ ^3\Sigma_u^+$$

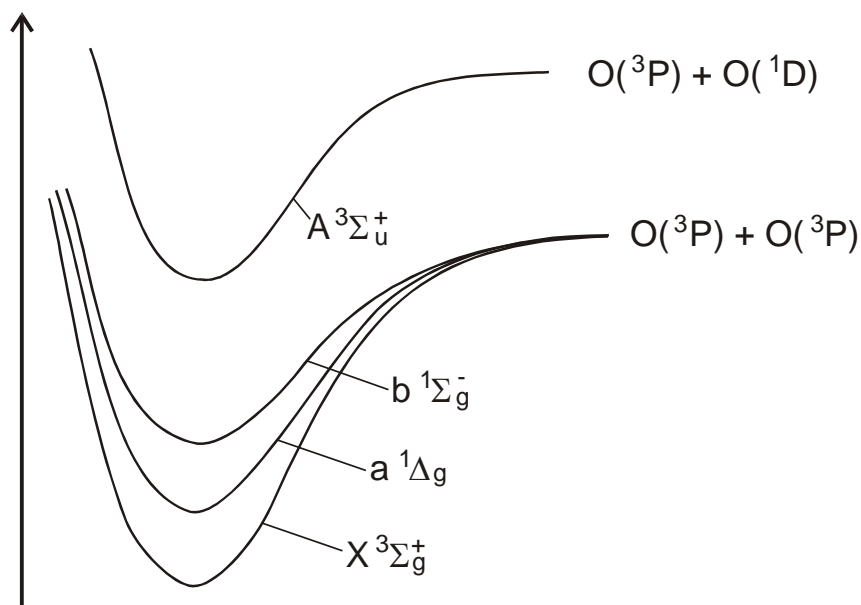


Abb. 9.14: Niedrig liegende Elektronenzustände des O₂ und ihre Terme

9.3.2. Auswahlregeln für elektromagnetische Übergänge

Für Übergänge zwischen Elektronenzuständen gelten folgende Auswahlregeln

- 1) $g \leftrightarrow u$ ($g \not\leftrightarrow g$), ($u \not\leftrightarrow u$) Paritätsregel
- 2) $\Delta S = 0$
- 3) $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$
- 4) $+\leftrightarrow+, -\leftrightarrow-, +\not\leftrightarrow-$

$\Delta \Lambda = 0$ falls $R_{\parallel}^{\text{if}} \neq 0$ ($R_{\perp} = 0$) und $\Delta \Lambda = \pm 1$ falls $R_{\perp}^{\text{if}} \neq 0$ ($R_{\parallel} = 0$)

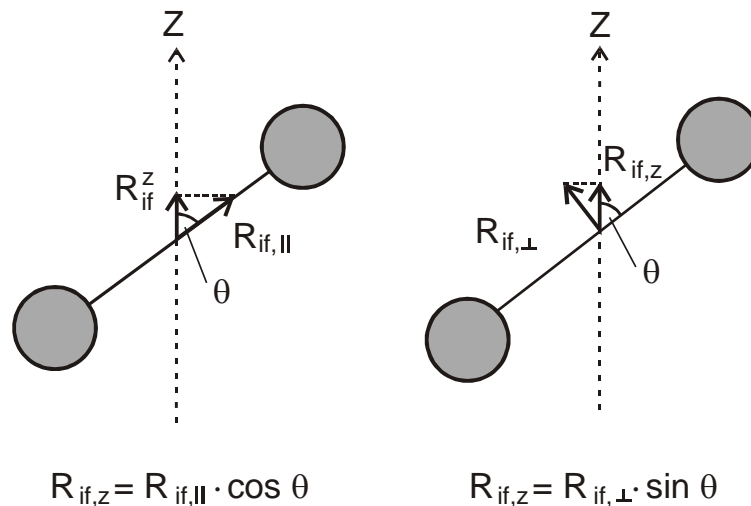


Abb. 9.15: Effektive Übergangsmomente für \perp und \parallel orientierte Dipolmoleküle

zum Beispiel H_2 : $\begin{cases} {}^1\Sigma_g \rightarrow {}^1\Sigma_u \text{ wenn } R_{\text{if}}^{\parallel} \neq 0 & (\Delta \Lambda = 0) \\ {}^1\Sigma_g \rightarrow {}^1\Pi_u \text{ wenn } R_{\text{if}}^{\perp} \neq 0 & (\Delta \Lambda = \pm 1) \end{cases}$

9.3.3. Erscheinungsbild der Spektren, Franck-Condon-Prinzip

Während die Lage eines elektronischen Übergangs im Spektrum allein von der Energiedifferenz bestimmt wird, wird das Aussehen der Spektren durch die elektronische Bandenstruktur des jeweiligen Moleküls, das heißt durch die Schwingungsstruktur, festgelegt. Grundsätzlich gilt, dass der Übergang „vertikal“ erfolgt, da der Elektronenübergang schnell erfolgt im Vergleich zur Rearrangierung der Kernabstände. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

$R_e \sim R'_e$: Die Übergänge erfolgen vom meist besetzten Schwingungsgrundzustand zum Schwingungsgrundzustand des oberen Zustands.

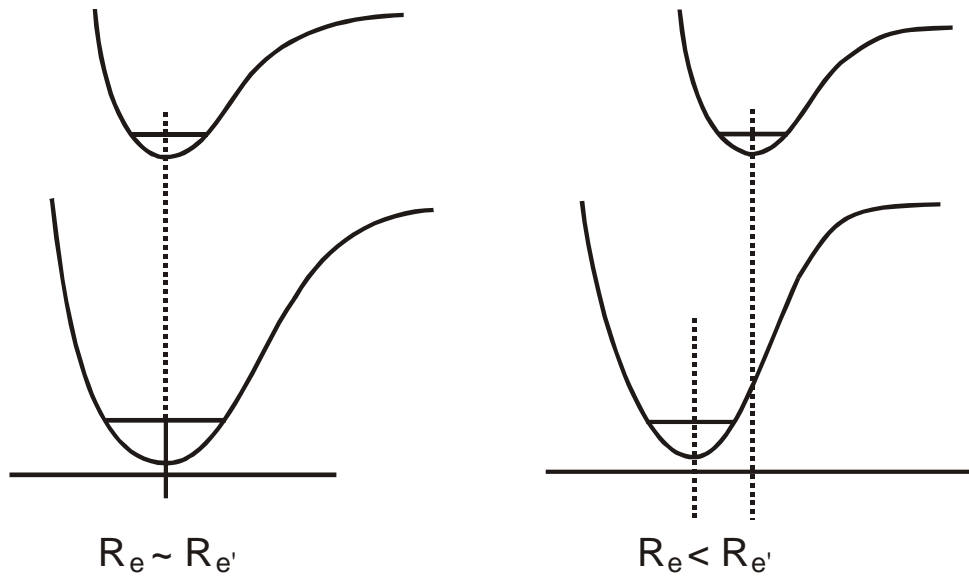


Abb. 9.16: Relative Lagen von elektronischen Grund- und angeregten Zuständen

$R_e < R'_e$: Ist häufiger der Fall, da die angeregten Zustände allgemein mehr antibindenden Charakter haben als Grundzustände. Das bedeutet für das Molekül im oberen Zustand, dass es hochschwingungsangeregt gebildet wird.

Franck-Condon-Prinzip

Die Quantitative Beschreibung der Bandenstruktur von elektronischen Übergängen ist möglich durch Analyse des Übergangsmomentes:

Für einen Übergang: $\Psi_{\epsilon, v}(r, R) \leftrightarrow \Psi_{\epsilon', v'}(r, R)$ ist $\Psi_{\epsilon, v}$ die kombinierte elektronische und Kern(schwingungs)wellenfunktion mit r : Koordinaten der Elektronen und R : Koordinaten der Kerne.

Übergangsmoment

Mit dem Dipolmoment-Operator $\mu = -q r$ gilt für das Übergangsmoment:

$$R_{\epsilon, v, \epsilon', v'} = -q \int \Psi_{\epsilon', v'}(r, R) r \Psi_{\epsilon, v}(r, R) d\tau_{\text{Elektron}} d\tau_{\text{Kern}}$$

Hierin kann $\Psi(r, R)$ separiert werden in $\Psi_{\epsilon}(r) \Psi_v(R)$, was unter der *Born-Oppenheimer-Näherung* bekannt ist. Damit folgt für den Übergang:

$$R_{\varepsilon, \nu, \varepsilon', \nu'} = - \int \Psi_{\varepsilon'}(\mathbf{r}) r \Psi_{\varepsilon}(\mathbf{r}) d\tau_{\text{Elektron}} \underbrace{\int \Psi_{\nu'}(\mathbf{R}) \Psi_{\nu}(\mathbf{R}) d\tau_{\text{Kern}}}_{\substack{\text{Überlappungsintegral der} \\ \text{Schwingungswellenfunktionen (s)}}$$

Die Quadrate der Überlappungsintegrale der Schwingungswellenfunktionen (S^2) sind die *Franck-Condon-Faktoren*. Das heißt, dass der elektronische Anteil der Übergangsmomente die Stärke des Übergangs ausmacht, der vibronische Anteil aber die Struktur bestimmt.

Bandenstruktur der elektronischen Übergänge

1) *Absorption*: liefert v-Struktur der angeregten Zustände

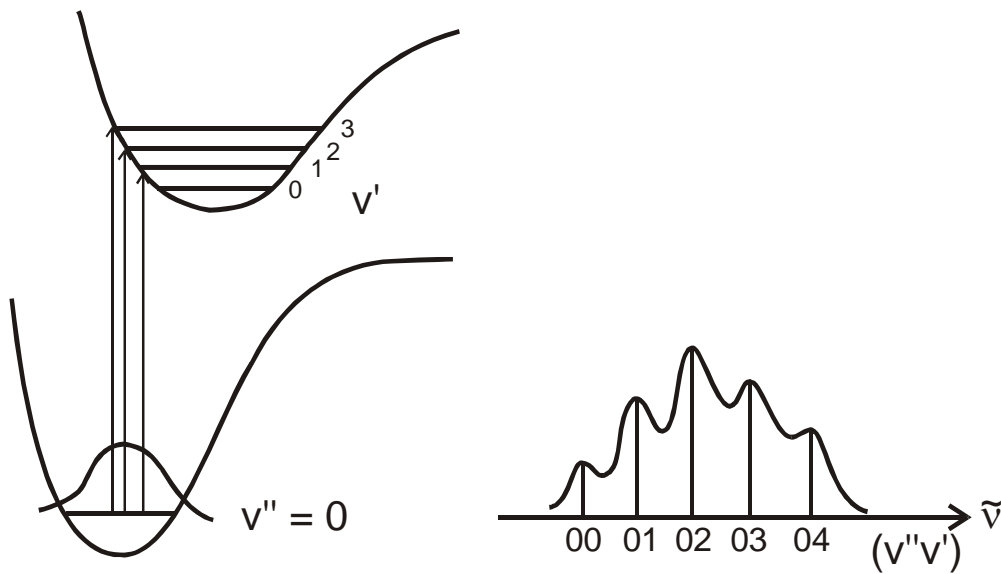


Abb. 9.17: Relative Lage der Elektronenzustände und Bandenstruktur der Spektren für $R_e < R_e'$ (Absorption)

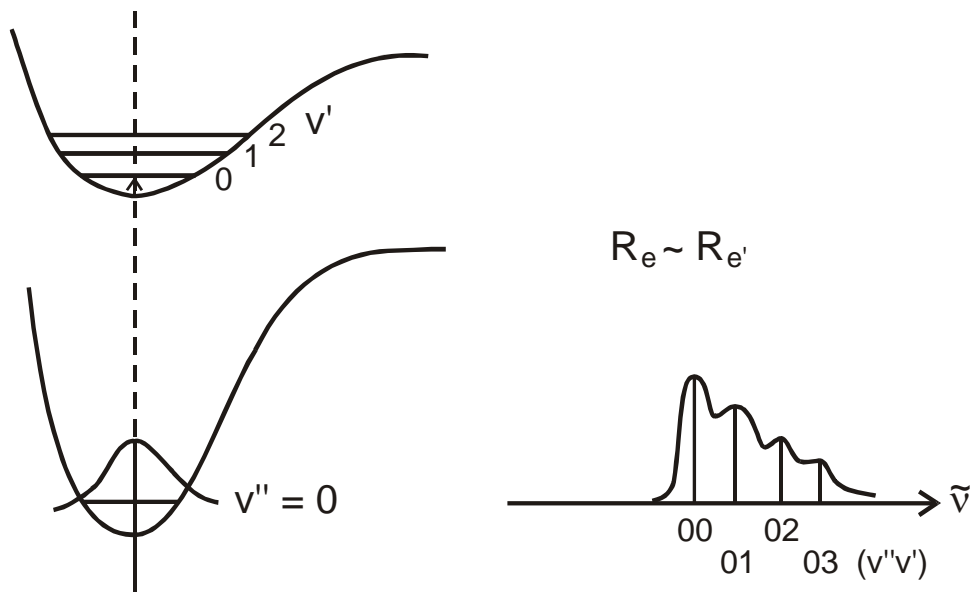


Abb. 9.18: Relative Lage der Elektronenzustände und Bandenstruktur der Spektren für $R_e \sim R_{e'}$

Die Bandenstruktur besitzt eine Gaußverteilung wegen der Gaußverteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungswellenfunktion im Grundzustand.

2) *Emission*: liefert die v -Struktur des Grundzustandes

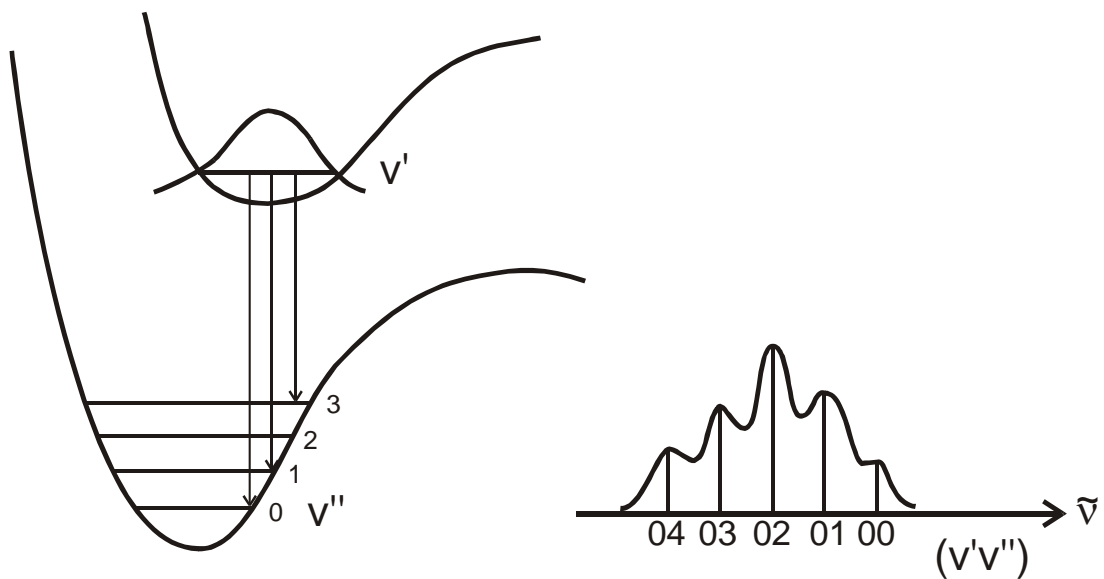


Abb. 9.19: Lage der Elektronenzustände und Bandenstruktur der Spektren für $R_e < R_{e'}$, (Emission)

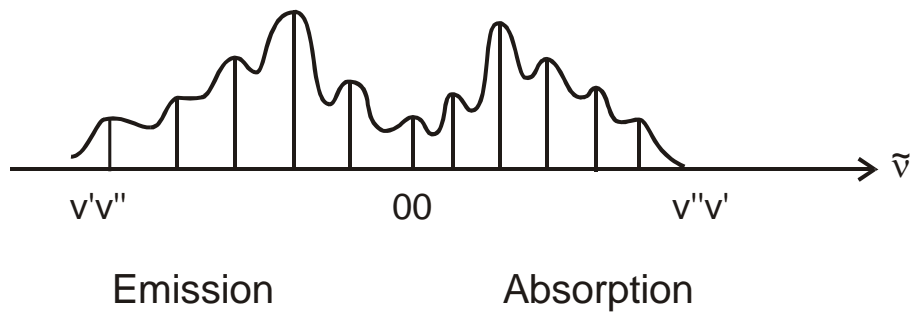
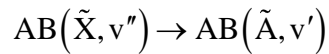


Abb. 9.20: Zusammenhang: Emission- und Absorptionsspektrum mit Schwingungsstruktur

„Schicksal“ angeregter Elektronenzustände

Elektronisch angeregte Zustände, die durch Lichtabsorption besetzt wurden



können auf unterschiedliche Arten ihre Anregungsenergie wieder verlieren.

- 1) $AB(\tilde{A}, \nu') \rightarrow AB(\tilde{X}, \nu'')$ Re-Emmission
- 2) $AB(\tilde{A}, \nu') \rightarrow A + B^*$ Dissoziation
- 3) $AB(\tilde{A}, \nu') \rightarrow A + B^\ddagger$ Prädissoziation

1) *Re-Emmission*

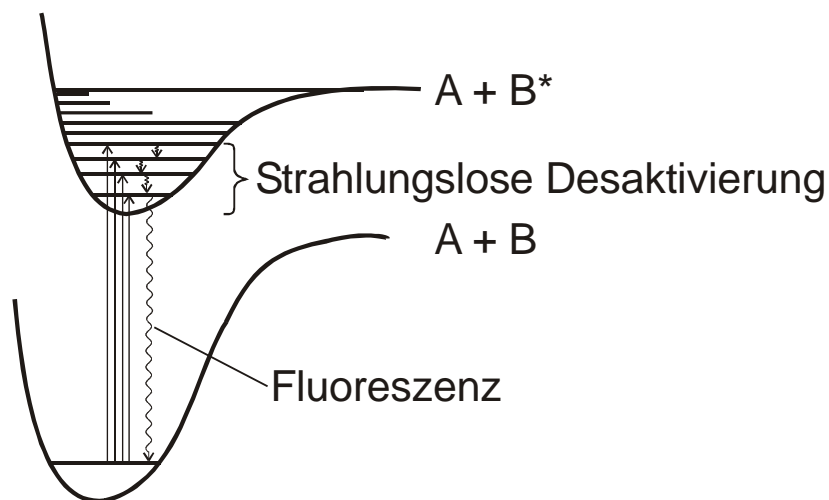


Abb. 9.21: Elektronischer Übergang mit nachfolgender Re-Emission

2) *Dissoziation*

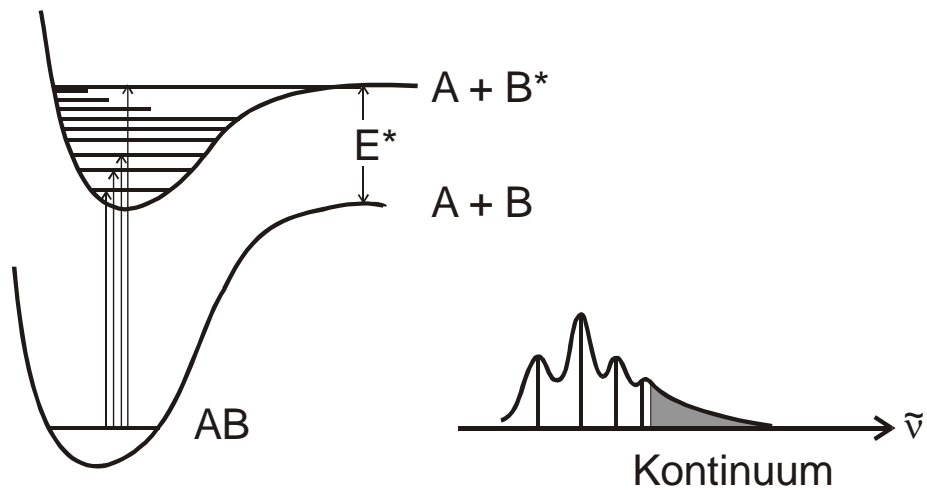


Abb. 9.22: Elektronischer Übergang mit nachfolgender Dissoziation

Hieraus ist eine Bestimmung der Bindungsdissoziationsenergie (BDE) möglich:
 Dies ist neben der Bestimmung aus anharmonischen Spektren (siehe dort) eine weitere
 Möglichkeit zur Bestimmung der Dissoziationsenergie. Es muss allerdings die Energie der
 Anregung des Fragmentes E_A bestimmt sein.

$$h\nu_D = D_e + E_A^*$$

3) *Prädissoziation:*

Dies setzt das Vorhandensein angeregter repulsiver Energie-Zustände voraus.

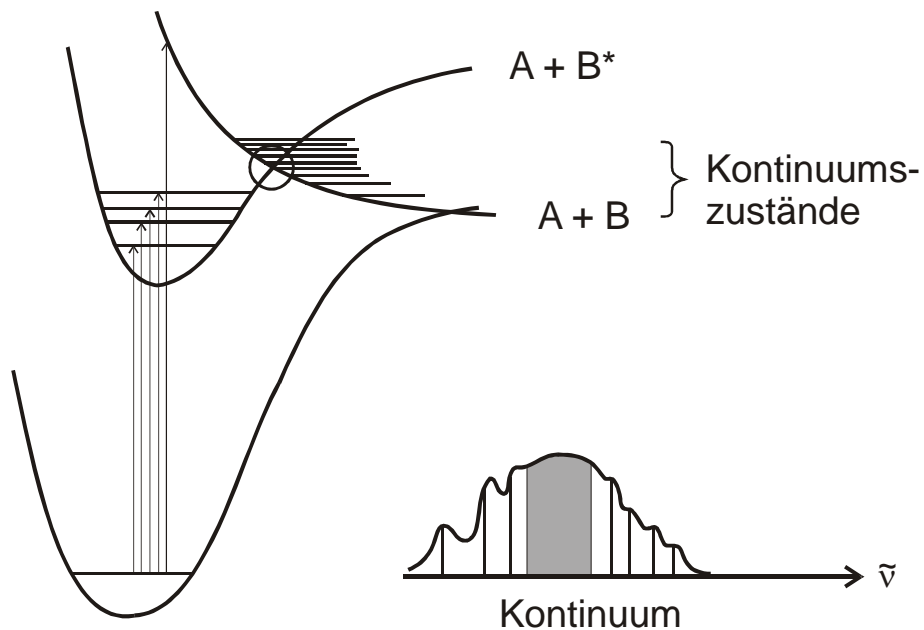


Abb. 9.23: Elektronischer Übergang mit nachfolgender Prädissoziation

Jablonski-Diagramm

Im Falle großer Moleküle wird in der Regel die Molekülsymmetrie nicht weiter berücksichtigt. Die Elektronenzustände werden allein nach ihrer Multiplizität (Singulett, Triplett) sortiert. Man gelangt dann für die Darstellung der Lichtabsorption und dem nachfolgenden Schicksal von angeregten Zuständen zum so genannten Jablonski-Diagramm.

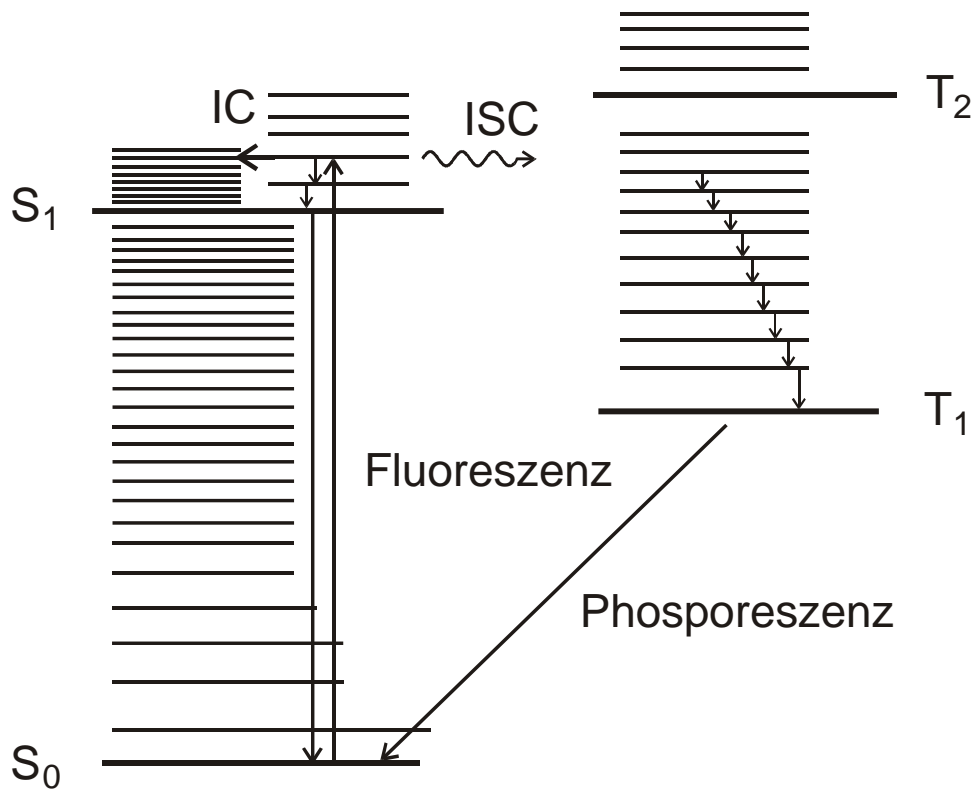


Abb. 9.24: Jablonski-Diagramm

d) Primärabsorption zum Beispiel von $S_0(0) \rightarrow S_1(2)$

e) ISC (Intersystemcrossing): $S_1 \rightarrow T_1$ } strahlungslos
f) IC: $S_1 \rightarrow S_0$ }

9.4. Ramanspektroskopie

Bei dieser Art der Wechselwirkung werden im Gegensatz zu den bisher behandelten Spektroskopieverfahren (Rotation, Schwingungen), bei denen nur Dipolmomente vorhanden waren oder sich änderten, Photonen inelastisch gestreut. Sie wird nach ihrem Entdecker (*S. Raman*, 1928) als Raman Streuung bezeichnet.

Grundlage der Ramanspektroskopie ist, dass durch das äußere elektromagnetische Feld Dipolmomente induziert werden:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E$$

In dieser Gleichung ist α die Polarisierbarkeit und E steht für den elektrischen Feldvektor. Die Polarisierbarkeit kann in zwei verschiedenen Formen auftreten:

- isotrop: Diese Form gilt für Atome und sphärische Kreisel und
- anisotrop: Tritt bei zweiatomigen und anderen nicht-sphärischen Molekülen auf, unabhängig davon, ob diese homo- oder heteronuklear sind.

Raman-Spektroskopie kann als reine Rotationsspektroskopie als auch als Schwingungs-Rotationsspektroskopie durchgeführt werden.

a) Rotations-Ramanspektren

Ein Beispiel ist das H_2 -Molekül:

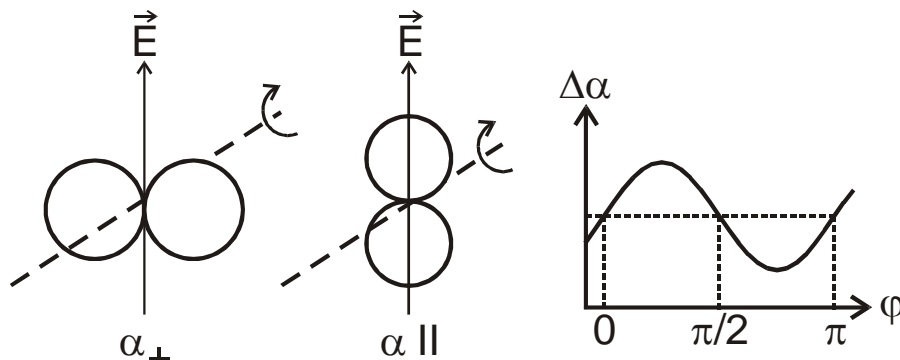


Abb. 9.25: Änderung der Polarisierbarkeit eines homonuklearen zweiatomigen Moleküls bei der Rotation. Die Rotationsachse steht senkrecht auf der Zeichenebene.

Die Polarisierbarkeit in Kernverbindungsachse und senkrecht dazu sind unterschiedlich.

Während einer halben Rotationsperiode ändert sich die Polarisierbarkeit von α_{\perp} auf α_{\parallel} und α_{\perp} . Die Frequenz der Änderung der Polarisierbarkeit ist deshalb doppelt so hoch wie die der Rotation.

Eine Änderung der Polarisierbarkeit bewirkt eine Änderung des Dipolmomentes.

$$\mu(t) = \alpha E(t) = \alpha E_0 \cos(\omega t)$$

Elektromagnetisches
Feld

Für die Zeitabhängigkeit von α gilt:

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(2\omega_R t)$$

wobei α die mittlere Polarisierbarkeit und ω_R die Rotationsfrequenz ist.

Damit wird

$$\mu(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \Delta\alpha E_0 \cos(\omega t) \cdot \cos(2\omega_R t)$$

was nach einer trigonometrischen Manipulation übergeht in

$$\mu(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \Delta\alpha E_0 [\cos(\omega + 2\omega_R) + \cos(\omega - 2\omega_R)]$$

Das *induzierte Dipolmoment* hat also drei Komponenten:

- oszillierend mit ω
- oszillierend mit $\omega + 2\omega_R$
- oszillierend mit $\omega - 2\omega_R$

Diese induzierten Dipole strahlen. Aus diesem Grunde tauchen in der inelastischen Streustrahlung Linien der Frequenzen $\omega \pm 2\omega_R$ auf.

Voraussetzung: $\Delta\alpha \neq 0$, was durch anisotrope Polarisierbarkeit gewährleistet ist.

Auswahlregel: $\Delta J = \pm 2$

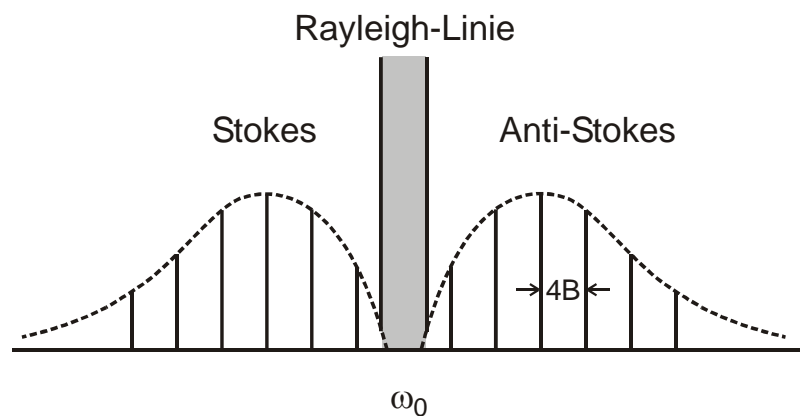


Abb. 9.26: Schematisches Erscheinungsbild eines Rotations-Raman-Spektrums

Ein typisches Rotations-Raman-Spektrum ist in obiger Abbildung gezeigt. Es zeigt die intensive zentrale Streustrahlung (Rayleigh-Strahlung) gemeinsam mit zwei strukturierten Banden (Stokes- und Anti-Stokes). Der Linienabstand beträgt $4B$ im Gegensatz zum normalen Rotationsspektrum ($2B$).

b) Schwingungs-Rotations-Raman-Spektren

Auch Schwingungen bedeuten wegen der Änderungen der Kernpositionen eine Änderung der Polarisierbarkeit:

Schwingung heißt immer Änderung der Polarisierbarkeit.

Auswahlregel: $\Delta v = \pm 1$ und $\Delta J = 0, \pm 2$

Im Vergleich zum reinen Rotationspektrum ist das Rotations-Vibrations-Spektrum um $h\tilde{\nu}c$ von der Rayleigh-Linie verschoben. Die Rotationsstruktur der einzelnen Banden hat drei Zweige (O, Q und S), die den ΔJ Auswahlregeln entsprechen.

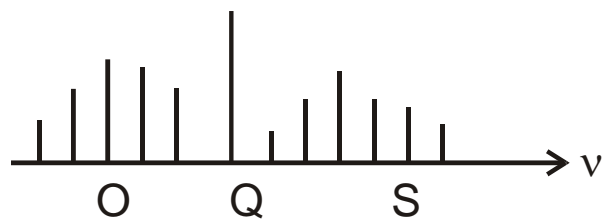


Abb. 9.27: Schematische Darstellung einer Rotationsbande eines Schwingungs-Rotations-Raman-Spektrums. Das Gesamtspektrum besteht aus mehreren Rotationsbanden, die um $h\tilde{\nu}c$ voneinander entfernt sind.