

Inhalt

I. Einführung	1	Näherungsverfahren	42
Einleitung	1	„Nullte“ Näherung für zwei Elektronen:	42
Entwicklung	1	Störungstheorie	43
Bewegungsarten	2	Variationsmethode	43
(einfache) Translatorische Bewegung	2	Self Consistent Field Methode (SCF)	43
Einwirkung einer Kraft	2	Bahndrehimpuls und magnetisches Moment	43
Drehbewegung (Rotation)	3	Klassische Elektrodynamik	43
Schwingung (harmonischer Oszillator)	3	Spin-Bahn-Wechselwirkung	45
Zusammenfassung der Bewegungsarten	4	Kopplung bei mehreren Elektronen	46
Hinweise auf Quantisierung	4	Magnetische Momente	47
Entwicklung der Strahlungsgesetze	4	Magnetische Eigenschaften	48
Welle-Teilchen-Dualismus	4	Termsymbole (bei leichten Atomen)	48
Lichtquanten	5	Grobe Merkgeregeln für die Termsymbole der	
		Grundzustände	49
		Auswahlregeln für Strahlungsübergänge	50
II. Von Hamilton zu Schrödinger: Die		V. Einführung in die Molekülstruktur	51
 Quantenmechanik	6	Einfaches Beispiel: Das H_2^+	51
Die Schrödingergleichung	6	Näherungen einführen	51
Zeitunabhängige eindimensionale		Konzeptentwicklung zum Näherungsverfahren	52
Schrödingergleichung	6	Die chemische Bindung	53
Erweiterung der Schrödingergleichung	8	Bindende und antibindende Orbitale	53
Physikalische Interpretation der		MOs zweiatomiger Moleküle	54
Wellenfunktion ψ	9	Termsymbole für zweiatomige Moleküle	55
Eigenfunktionen	9	Die π^2 -Konfiguration	56
Weitere Eigenschaften der Wellenfunktion ψ	10	Symmetrieeigenschaften	56
Operatoren, Eigenfunktionen, Eigenwerte	10	Spektroskopie	57
Anwendung auf das Beispiel (I)	11	Auswahlregeln für elektronische Übergänge	57
HEISENBERGSche Unschärferelation	13	Auswahlregeln für die Kernbewegung	57
		Reines Rotationsspektrum	58
III. Einfache Modelle in der Quantenmechanik	15	Behandlung unterschiedlicher Rotatoren	58
A. Translatorische Bewegung	15	Entartung	60
A b) Teilchen im Kasten	15	Auswahlregeln für reine Rotationsspektren	61
A b) Erweiterung: Dreidimensionaler Kasten	17	Rotationsübergänge für elektrische Dipolstrahlung	62
A c) Tunneleffekt	18	RAMAN-Spektren (RAMAN-Effekt)	63
B. Schwingungen (harmonischer Oszillator)	18	Reines Schwingungsspektrum	65
C. Rotation	21	Anharmonischer Oszillator	65
Dichteverteilung	23	Schwingungsspektrum	66
Operatoren	23	Rotations-Schwingungsspektrum	67
Eigenwertgleichung	24	RAMAN-Schwingungsspektrum	67
Beispiele für nicht-kommutierende Operatoren	24	Schwingungsmoden polyatomiger Moleküle	67
Rotation in drei Dimensionen	25	Elektronenübergänge unter Berücksichtigung von	
Richtungsquantelung	27	Schwingung und Rotation	68
IV. Struktur und Spektroskopie von Atomen	28	BORN-OPPENHEIMER-Näherung	69
Das Wasserstoffatom	28	Elektronenübergang im Detail	69
Schwerpunktsystem	28	Vektoraddition der Drehimpulse in einem Molekül	70
Energieniveaus	31	Linienbreiten	70
Spektroskopie	31		
Auswahlregeln für erlaubte Übergänge	31		
Orbitale	33		
s-Orbitale	34		
p-Orbitale	34		
2p-Orbital	35		
Mehrelektronenatome	35		
Helium-Atom	35		
Vertauschbarkeit identischer Teilchen	37		
PAULI-Prinzip	39		
Spin-Addition	39		
Aufbauprinzip des PSE	40		
HUNDSche Regeln	40		

I. Einführung

Einleitung

Die Eigenschaften der Materie können durch die Quantenmechanik beschrieben werden. Dazu ist ein Vergleich mit der klassischen Mechanik sinnvoll, denn die Jahrhunderte lange Vorstellung des (mechanischen) Universums haben auch philosophische Konsequenzen gehabt (wie z.B. den *Determinismus*).

Entwicklung

Als erster stellte HAMILTON eine Funktion auf, die generalisierte Koordinaten in Form von Impuls (p_K) und Ort (q_K) enthält; nach ihm wird sie als HAMILTON-Funktion bezeichnet:

$$H(p_K, q_K)$$

SCHRÖDINGER modifizierte diese Funktion in eine Gleichung, die als SCHRÖDINGER-Gleichung bekannt geworden ist:

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

Hierbei sind \hat{H} der HAMILTON-Operator, E die Gesamtenergie und ψ die Wellenfunktion der betrachteten Materie.

Bis zu diesem Zeitpunkt (etwa 1926) galt uneingeschränkt die Ansicht der klassischen (NEWTONSchen) Mechanik. Diese bezieht sich vor allem auf drei physikalische Größen: Die Masse m , die Ortskoordinate x und die Zeitkoordinate t , wovon m gewöhnlich als konstant angesehen wurde. Aus diesen Größen können nun weitere berechnet werden (bekannt aus den Physik-Vorlesungen). Als Beispiele seien der Ort x und der Impuls p genannt, die eine wichtige Rolle spielen, wenn es um die Beschreibung eines mechanischen Systems geht. Ebenso die Geschwindigkeit, unter der man die Änderung des Ortes mit der Zeit versteht. Mathematisch ist sie als Ableitung von x nach t beschrieben:

$$\frac{dx}{dt} = v \equiv \dot{x}$$

Der Impuls von Materie ist das Produkt aus seiner Masse und Geschwindigkeit:

$$p = m \cdot v$$

Schon damals war die Energieerhaltung bekannt, so dass die Gesamtenergie E des Systems als konservative Größe angenommen wurde. In einem einfachen Fall besteht die Energie dann aus der potentiellen Energie E_{pot} und der kinetischen Energie E_{kin} :

$$E = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} \equiv V + E_{\text{kin}}$$

Die kinetische Energie ist klassisch definiert durch

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \cdot v^2,$$

was zusammen mit der Definition des Impulses eine Gleichung der Form

$$E = \frac{1}{2} m \cdot v^2 + V = \frac{p^2}{2 \cdot m} + V \quad (1)$$

ergibt. In der klassischen Mechanik sind nun der Impuls und der Ort eines Teilchens zu jeder Zeit berechenbar und somit bekannt, was zur

Folge hat, dass das System *exakt bestimmt* ist. Für makroskopische Systeme mögen diese Annahmen angenähert richtig sein, sie versagen jedoch im Mikrokosmos.

Bewegungsarten

(einfache) Translatorische Bewegung

Der Einfachheit halber nehmen wir ein System an, in dem ein gleichförmiges, konstantes Potential gegeben ist, das also nicht von Ort oder Zeit abhängt $V \neq V(x, t)$. Hier sei deshalb $V = 0$ für alle x, t . Gleichung (1) für die Gesamtenergie lässt sich vereinfachen zu Gleichung (2):

$$E = \frac{p^2}{2 \cdot m} \quad (2)$$

Über die Differentialform der Definition Geschwindigkeit erhält man eine Differentialgleichung der Form

$$v = \frac{dx}{dt} = \sqrt{\frac{2 \cdot E}{m}} \quad \text{und der Lösung} \quad x(t) = \sqrt{\frac{2 \cdot E}{m}} \cdot t + \phi$$

Für $t = 0$ ist $x(0) = \phi$. Für die zeitabhängige Ortskoordinate erhält man so

$$x(t) = \sqrt{\frac{2 \cdot E}{m}} \cdot t + x(0)$$

was mit Gleichung (2) zu folgender Gleichung umgesetzt werden kann:

$$x(t) = \sqrt{\frac{2 \cdot p^2}{2 \cdot m \cdot m}} \cdot t + x(0) = \frac{p}{m} \cdot t + x(0)$$

Aus dieser Gleichung kann man ersehen, dass bei bekannter Masse m , bekanntem Anfangsort ($x(0)$) und bekanntem und konstantem Impuls (z.B. $p(t) = p(0)$) alle zukünftigen Positionen vorhergesagt werden können.

Einwirkung einer Kraft

NEWTON stellte ein zweites Gesetz der linearen Bewegung auf, welches die Kraft F beschreibt:

$$\frac{dp}{dt} = \dot{p} = F = m \cdot \ddot{x} = m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2}$$

Es ist bekannt, dass der Impuls nur dann geändert werden kann, wenn eine Kraft angreift. Nun kann die Energie berechnet werden, die das Teilchen (die Masse) zum Zeitpunkt t hat. Nimmt man an, dass eine konstante Kraft über einen Zeitraum τ wirkt und das Teilchen sich danach frei bewegen kann, gilt folgende Differentialgleichung:

$$p = \frac{dp}{dt} = F = \text{const} \quad \text{für} \quad 0 \leq t \leq \tau,$$

die die Lösung

$$p(t) = p(0) + F \cdot t \quad \text{bzw.}$$

$$p(\tau) = p(0) + F \cdot \tau$$

hat. Da ja die Kraft nach dem Zeitpunkt τ gleich null ist, vereinfachen sich die Lösungen zu (vgl. auch Abb. I-1.):

$$p(t) = \text{const} = p(\tau) = p(0) + F \cdot \tau$$

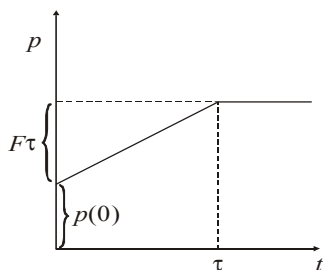


Abb. I-1: Änderung des Impulses

Wird willkürlich angenommen, dass sich das Teilchen anfangs (also $t = 0$) in Ruhe befindet, so ist der Anfangsimpuls $p(0) = 0$, woraus für den Impuls zum Zeitpunkt τ folgt: $p(\tau) = F \cdot \tau$. Da uns die Energie zu verschiedenen Zeitpunkten interessiert, formulieren wir mit den bisher erfassten Ergebnissen eine Gleichung für die Gesamtenergie:

$$E_{\text{kin}}(t > \tau):$$

$$E = E_{\text{kin}} + V = E_{\text{kin}} \quad \text{mit } V(x, t) = 0$$

$$E = \frac{p^2(\tau)}{2 \cdot m} = \frac{F^2 \tau^2}{2 \cdot m}$$

τ und F können nach den Gesetzen der klassischen Mechanik *sämtliche* Werte annehmen, wodurch auch die Energie einen *kontinuierlichen* Wertebereich umfassen kann.

Drehbewegung (Rotation)

Die Drehbewegung ist die zweite der drei möglichen Bewegungsarten eines Teilchens. Ihre charakteristischen Größen sind analog zu denen der Translation definiert. Anstelle des Impulses tritt nun der *Drehimpuls* J , die Masse wird durch das *Trägheitsmoment* I ersetzt und die Geschwindigkeit durch die *Winkelgeschwindigkeit* ω .

$$J = I \cdot \omega$$

Die Änderung der Rotation erfordert ein Drehmoment T , das definiert ist als die zeitliche Ableitung des Drehimpulses:

$$\frac{dJ}{dt} = \dot{J} = T$$

Setzt man die entsprechenden Größen in die Definition der Energie ein, so ergibt sich ein Ausdruck der folgenden Form:

$$E_{\text{ro}} = \frac{T^2 \cdot \tau^2}{2 \cdot I}$$

Schwingung (harmonischer Oszillator)

Bei einer Schwingungsbewegung stellt man sich vereinfachend eine Masse m vor, die über eine (massenlose) Feder mit einer unendlich großen (und schweren) Wand verbunden ist. Die Masse erfährt eine Rückstellkraft F , die u.a. von den Eigenschaften der Feder abhängt; diese lassen sich in einer Kraftkonstanten k zusammenfassen. In der folgenden Gleichung (HOOKSches Gesetz) ist die Kraft direkt proportional zur Auslenkung, was allerdings nur für kleine Auslenkungen richtig ist. Die Kraftkonstante erhält ein negatives Vorzeichen, da die Rückstellkraft der Auslenkung entgegen gerichtet ist.

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

Diese Differentialgleichung ist etwas komplizierter in der Lösung:

$$x(t) = A \cdot \sin(\omega t) \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{und} \quad v = \frac{\omega}{2 \cdot \pi}$$

Der Impuls des Teilchens ist damit

$$p(t) = m \cdot v = m \cdot \dot{x} = m \cdot \omega \cdot A \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

Auch hier gibt es nach den Ansichten der klassischen Mechanik keine Einschränkung der Frequenzwerte.

Zusammenfassung der Bewegungsarten

Bewegungsart	Translation	Rotation	Schwingung
Impuls	$p = m \cdot v$	$J = I \cdot \omega$	$p(t) = m \cdot \omega \cdot A \cdot \cos(\omega \cdot t)$
Kraft	$F = m \cdot \ddot{x} = m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2}$	$T = \frac{dJ}{dt}$	$F = -kx = m \frac{d^2 x}{dt^2}$
Energie	$E = \frac{F^2 \tau^2}{2 \cdot m}$	$E_{ro} = \frac{dT^2 \cdot \tau^2}{2 \cdot I}$	

Tab. I-1: Vergleich der Größen von Translation, Rotation und Schwingung

Hinweise auf Quantisierung

Erste Zweifel an der uneingeschränkten Richtigkeit der Modelle der klassischen Mechanik kamen bereits Ende des letzten Jahrhunderts. Vor allem die Spektrenanalyse des Wasserstoffatoms durch BALMER ließen neue Fragen aufkommen. Weitere Forschungen bezogen sich auf den sog. Schwarzen Strahler (Abb. 11.2, auf Folie 2), mit welchem WIEN sein Verschiebungsgesetz formulierte. Es wurde beobachtet, dass sich das Maximum der Emission mit zunehmender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen und höheren Intensitäten verschiebt. Im Laufe der Jahre wurde die Theorie dieser Beobachtung quantifiziert und verbessert.

Entwicklung der Strahlungsgesetze

WIENSches Verschiebungsgesetz: $T \cdot \lambda_{max} = \frac{1}{5} \cdot 1.44 \text{ cm K} = const$

STEFANS Gesetz (Energiedichte = Strahlungsenergie pro Volumen) $E = a \cdot T^4$

RAYLEIGH-JEANS Gesetz: (Folie 4)

Das elektromagnetische Strahlungsfeld wird als Wirkung einer Ansammlung von strahlenden harmonischen Oszillatoren angesehen.

$$\frac{dE}{d\lambda} = \rho = \frac{8 \cdot \rho \cdot kT}{\lambda^4} \left[\frac{\text{Energie}}{\text{Volumen} \cdot \text{Wellenlänge}} \right]$$

Allerdings hat diese Gleichung einen Fehler, da mit abnehmender Wellenlänge λ ρ stark und über alle Grenzen ansteigt. Dieses Fehlen eines Maximums wird auch als „Ultraviolett-Katastrophe“ bezeichnet. Eine Lösung dieses Problems gelang Planck durch Aufstellung des

PLANCKSchen Strahlungsgesetz:

Er postulierte, dass die Oszillatoren nur ganz bestimmte Energien annehmen dürfen, nämlich ein Vielfaches von $h \cdot \nu$:

$$E = n \cdot h \cdot \nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots; \text{pos. ganze Zahl})$$

$$dE = \rho \cdot d \cdot \lambda \quad \text{mit} \quad \rho(\lambda) = \frac{8\pi \cdot h \cdot c}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{h \cdot c / (\lambda \cdot k \cdot T)} - 1}$$

Durch Ersetzen der Lichtgeschwindigkeit c durch $\lambda \cdot \nu$ erhält man für ρ :

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi \cdot h \cdot \nu^2}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h \cdot \nu / (k \cdot T)} - 1}$$

In allen Fällen handelt es sich bei h um das PLANCKSche Wirkungsquantum mit einem Wert von $h = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Welle-Teilchen-Dualismus

Den wohl größten Hinweis auf „andere“ mechanische Gesetze brachte die Entdeckung des Welle-Teilchen-Dualismus. Er besagt, dass Materie

sowohl Teilchen- als auch Wellencharakter besitzt. Diese Annahme wurde durch zahlreiche Experimente gefestigt, so dass die Theorie heute als gesichert gilt. Im folgenden sollen diese Experimente kurz angesprochen werden.

- a) Spektren von Molekülen und Atomen
- b) Photoelektrischer Effekt

Die Grundlage von Photosensoren ist dieser Effekt. Wird eine Metallfläche mit energiereicher Strahlung beschossen, so tritt ab einer gewissen Wellenlänge, d.h. ab einer bestimmten Photonenenergie, ein Elektron aus der Oberfläche aus. Die nötige Austrittsarbeit Φ des Elektrons muss vom Licht geleistet werden: $E_{h\nu} = h \cdot \nu \geq \Phi$. Der Ausdruck „Arbeit“ ist etwas unglücklich, da Φ die physikalische Größe der Energie hat. Da die Energieerhaltung gilt, kann man die kinetische Energie des Elektrons berechnen. Die Austrittsarbeit misst man, indem man kontinuierlich die Wellenlänge ändert (*Durchstimmung*):

$$\frac{1}{2} m_e \cdot v^2 = h \cdot \nu - \Phi$$

- c) COMPTON-Effekt

Trifft ein Photon auf ein Elektron, so wird die Strahlung an dem Elektron gestreut und das Elektron bekommt einen Impuls. Das kurzwellige Photon besitzt eine geringere Frequenz.

- d) Beugung von Licht (Folie 5)
- e) Beugung von Elektronen

Werden Elektronen auf ein Gitter gestrahlt, so kann mit einem Detektor ein Interferenzmuster der reflektierten Strahlen aufgefangen werden. 1924 formulierte DE BROGLIE eine gewagte Gleichung, die Impuls und Wellenlänge quantitativ verknüpfen:

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

Damit war ein wichtiger Schritt in der Wellenmechanik getan, da diese Gleichung für alle Teilchen gilt. SCHRÖDINGER entwickelte 1926 diese Gleichung weiter.

Lichtquanten

In vielen Reaktionen sind sie essentiell und doch werden sie als Reaktionspartner häufig übersehen. Auch bei den Lichtquanten lässt sich der Welle-Teilchen-Dualismus nachweisen.

- a) Wellencharakter

Mathematisch kann Licht als sinusförmige Welle dargestellt werden, die eine Schwingungsebene und eine Ausbreitungsrichtung besitzt (Folie 6). Das elektrische Feld E_y erfüllt die Gleichung

$$E_y = E_{y0} \sin\left(2\pi \cdot \left(\frac{1}{\lambda} \cdot (x - c \cdot t) + \phi\right)\right)$$

Ein Photon die Ruhemasse $m_{\text{photon}} = 0$ hat; seine Energie ist gegeben durch $E = h \cdot \nu$

- b) Teilcheneigenschaften

Wie oben erwähnt gilt die Verknüpfung von Wellenlänge mit dem Impuls für alle Teilchen und somit auch für Photonen. Der Impuls ist klar eine Teilcheneigenschaft.

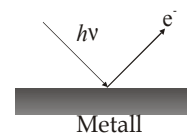


Abb. I-2: Photoelektrischer Effekt

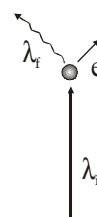


Abb. I-3: COMPTON-Effekt

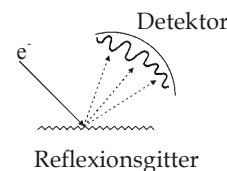


Abb. I-4: Beugung von Elektronen

Zusätzlich findet man bei Photonen einen Eigendrehimpuls, auch *Spin* genannt (Folie 7). Bei einem Photon sind zwei Spinzustände möglich:

$$s_{h\nu} = 1 \cdot \hbar = 1 \cdot \frac{h}{2\pi} \quad \text{und} \quad s_{h\nu} = -1 \cdot \hbar = -1 \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Der Spin ist eine wichtige Eigenschaft. Er wird unterteilt in ganz- und halbzahlige Spins:

- Ganzzahlige Spins werden auch *Bosonen* genannt; zu ihnen zählen die Photonen ${}^2\text{H}$ ($I = 0$) und ${}^4\text{He}$ -Kerne (α -Teilchen, $I = 0$).
- Halbzahlige Spins sind die *Fermionen*; der wichtigste Vertreter ist das Elektron.

II. Von Hamilton zu Schrödinger: Die Quantenmechanik

Die Schrödingergleichung

Die elementare Gleichung der Quantenmechanik ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung. Um eine Vorstellung dieser abstrakt anmutenden Gleichung zu bekommen, sollen zunächst einige Vereinfachungen angenommen werden, die zugleich die Verknüpfung der klassischen Mechanik mit der Quantentheorie aufzeigen. Denn die Schrödingergleichung beinhaltet sowohl die von HAMILTON als auch von DE BROGLIE aufgestellten Gleichungen, ohne ihnen zu widersprechen.

Zeitunabhängige eindimensionale Schrödingergleichung

Für die Aufstellung dieser Gleichung betrachten wir ein Teilchen der Masse m , das sich in einem ortsabhängigen Potentialfeld $V(x)$ auf der x -Achse bewegt und die Gesamtenergie E besitzt. Ohne näher darauf einzugehen, lautet die Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V \cdot \psi = E \cdot \psi \quad \text{mit} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

ψ ist die Wellenfunktion des Teilchens. Die Gleichung wollen wir als Axiom ansehen; bisher ist noch kein Gegenbeweis für ihre Gültigkeit aufgestellt worden (vgl. Thermodynamik). Da Differentialgleichung gewöhnungsbedürftig sind, wollen wir einige Beispiele betrachten:

- (I) Das Teilchen besitzt keine potentielle Energie, d.h. $V(x) = 0$ für alle x . Daraus resultiert die Schrödingergleichung der Form

$$-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \cdot \psi$$

Die Lösung ist in diesem Fall

$$\psi = e^{i \cdot k \cdot x} = \cos(k \cdot x) + i \cdot \sin(k \cdot x)$$

$$\text{mit } k = \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot E}{\hbar^2}} \quad (\text{a})$$

Sinuskurven sind anschaulich für die Größen Wellenlänge λ und Frequenz ν , denn $\cos(k \cdot x)$ und $\sin(k \cdot x)$ beschreiben Wellen mit

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (\text{b})$$

Deshalb kann man auch

$$\cos\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right) \text{ und } \sin\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right)$$

schreiben.

Aufgrund der Gleichung (a) ist die Gesamtenergie darstellbar durch:

$$E = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2 \cdot m} = E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2 \cdot m}$$

Daraus ist direkt der Zusammenhang mit der Gleichung von DE BROGLIE ersichtlich:

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

- (II) Nun betrachten wir ein konstantes Potentialfeld, das allerdings einen Wert ungleich null hat: $V(x) = \text{const} \neq 0$. Die Schrödingergleichung nimmt nun die folgende Form an:

$$-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \underbrace{(E - V)}_{=E'=\text{const}} \cdot \psi$$

Der einzige Unterschied zum Beispiel aus (I) besteht in der Bezeichnung der Variablen; an der Lösung der Differentialgleichung ändert sich deshalb ebenfalls wenig:

$$E' = E - V = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2 \cdot m} \quad \text{mit } \lambda = \frac{2\pi}{k} \text{ folgt daraus}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m \cdot (E - V)}}$$

Nun lassen sich anschauliche Folgerungen schließen:

- (α) Wenn die kinetische Energie steigt, also $E - V$ größer wird, dann nimmt die Wellenlänge λ ab (s. Abb. II-1); entsprechend steigt die Frequenz aufgrund der Beziehung $v = c / \lambda$. Bei einem exakt stationären Teilchen allerdings, wo $E_{\text{kin}} \equiv 0$ gilt, wäre der Impuls ebenfalls gleich null und somit der Ort beliebig ausgedehnt (nach HEISENBERG würde der Ausdruck „beliebig ungewiss“ eher zutreffen).
- (β) Anschaulich betrachtet ist die zweite Ableitung einer Funktion die Krümmung des Graphen. Nimmt man wieder eine Sinusfunktion zur Hand, so stellt man fest, dass eine Verstärkung der Krümmung, also eine Erhöhung des Wertes für E' eine Zunahme der Frequenz der Sinuskurve zur Folge hat:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} \uparrow \Rightarrow v \uparrow \Leftrightarrow \lambda \downarrow \quad (\text{Der Pfeil soll die Änderungsrichtung andeuten})$$

Nun ist die bisher betrachtete Lösung der Differentialgleichung allerdings nur ein Spezialfall, da es unendlich viele Lösungen gibt, die sich nur durch einen konstanten Faktor (bspw. A) unterscheiden. Demnach ist die Lösungsmenge

$$\psi = A \cdot e^{i \cdot k \cdot x}$$

durch geeignete, physikalisch sinnvolle Randbedingungen einzuschränken.

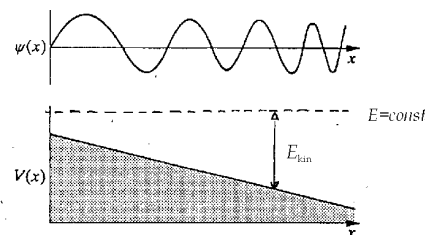


Abb. II-1: Zusammenhang zwischen Wellenfunktion und Energie

Erweiterung der Schrödingergleichung

Wir wollen uns mit drei Erweiterungen der Schrödingergleichung beschäftigen:

- i) Erhöhung der Bewegung auf drei Dimensionen,
- ii) Einführung der Operatorschreibweise als Rechenvorschrift,
- iii) Beachtung der Zeitabhängigkeit.

i) Dreidimensionale Wellenfunktion

Die Wellenfunktion ψ erhält nun drei Parameter, von denen auch das Potentialfeld V abhängen kann:

$$\psi = \psi(x, y, z) \quad \text{und} \quad V = V(x, y, z)$$

Die Differentialgleichung ändert sich entsprechend den mathematischen Regeln zu:

$$-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \cdot \psi = E \cdot \psi$$

- ii) Aufgrund der recht langen Schreibweise der partiellen Differentiale hat man abkürzende Symbole (= *Operatoren*) eingeführt:

NABLA-Operator:

$$\nabla f = \text{grad } f = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial z} \quad (\text{Gradient der Funktion } f)$$

LAPLACE-Operator:

$$\Delta = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

Die bisher verwendeten Koordinaten sind auf ein kartesisches Koordinatensystem bezogen, während rechte Winkel für die Strukturbeschreibung eines Teilchens denkbar ungünstig ist. Deshalb werden die Koordinaten in Polarkoordinaten (Folie 9) überführt. Die Umformungen sollten aus den Mathevorlesungen bekannt sein, so dass hier lediglich das Ergebnis angegeben wird.

$$\Delta f = \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 f \quad (\text{radiale Koordinaten für } r)$$

$$\Lambda^2 f = \frac{1}{\sin \Phi} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial \Phi^2} + \frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \cdot \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) \quad (\text{Winkelkoordinaten für } \Theta \text{ und } \Phi)$$

Aufgrund der abschreckend langen Form der Gleichung führte man eine Abkürzung ein, die *Operatorschreibweise*:

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

\hat{H} ist der HAMILTON-Operator. Zu beachten ist, dass zwischen ihm und der Wellenfunktion ψ kein Rechenzeichen (\cdot) steht; der Operator wird auf die Funktion *angewendet!* Dazu benutzt man folgende Rechenvorschrift:

$$\hat{H} f = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \Delta f + V \cdot f \quad \text{mit } f = \psi$$

Der Ausdruck rechts vom Gleichheitszeichen ist die Gesamtenergie. $V \cdot f$ ist uns schon als potentielle Energie bekannt, so dass der Term

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \Delta f$$

ein Ausdruck für die kinetische Energie sein muss. Somit wäre erneut der Zusammenhang mit der klassischen Mechanik erwiesen. Die Mathematik behandelt diese Art von Gleichungen als *Eigenwertprobleme* (s.u.).

iii) Zeitabhängige Schrödingergleichung

Die Zeitabhängigkeit wird in der Vorlesung wahrscheinlich nicht besprochen; deshalb soll nur die entsprechende Gleichung erwähnt werden.

$$\hat{H} \psi = i \cdot \hbar \cdot \frac{d\psi}{dt}$$

Physikalische Interpretation der Wellenfunktion ψ

Der Physiker Max BORN stellte Vergleiche zwischen der Intensität einer Strahlung und der Wellenfunktion eines Teilchens an, indem er von der quadratischen Abhängigkeit der Intensität vom Feld ausging: $I \propto (\text{Feld})^2$. Daraus folgte er für die Verteilung eines Teilchens mit der Wellenfunktion ψ :

$$\psi^* \cdot \psi = \psi^*(x, y, z) \cdot \psi(x, y, z)$$

Das Sternchen gibt an, dass es sich bei der Funktion um eine komplex konjugierte handelt. Dieser Ausdruck wird als die *Wahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens am Ort* (x, y, z) bezeichnet (Folie 10). So kann man beispielsweise auch ein infinitesimal kleines Volumen $d\tau$ (dV ungünstig wegen der Bezeichnung V für die potentielle Energie) betrachten. Die *Wahrscheinlichkeit*, das Teilchen *gleichzeitig* zwischen x und $x+dx$ und *gleichzeitig* zwischen y und $y+dy$ und *gleichzeitig* zwischen z und $z+dz$, also im Volumenelement $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ anzutreffen, ist

$$\psi^* \cdot \psi d\tau = \psi^* \cdot \psi dx dy dz$$

Später werden wir wie angekündigt Polarkoordinaten benutzen; das Volumenelement $d\tau$ nimmt dann die Form an:

$$d\tau = r^2 dr \cdot \sin \Theta d\Theta d\Phi$$

Eigenfunktionen

Bei vielen Formen der Schrödingergleichung handelt es sich um solche, die mit den geeigneten Mitteln der Eigenwertprobleme gelöst werden können. Eigenfunktionen haben dabei einige Eigenschaften:

- sie sind normierbar
- Falls ψ eine Lösung ist, dann ist auch $A \cdot \psi$ eine Lösung, wobei A beliebig ist.

Bei Integration der Wahrscheinlichkeitsdichte über den gesamten Raum muss das anwesende Teilchen mit der Wahrscheinlichkeit 1 erfasst werden:

$$\iiint (A^* \cdot \psi^* \cdot A \cdot \psi d\tau) = 1 = A^2 \int \psi^* \cdot \psi d\tau$$

$$\Rightarrow A^2 = \frac{1}{\int \psi^* \cdot \psi d\tau}$$

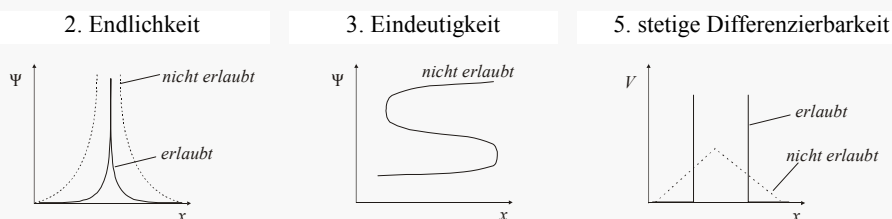
Weitere Eigenschaften der Wellenfunktion ψ

Wichtige Einschränkungen der Wahl von A sind durch physikalisch sinnvolle Randbedingungen gegeben. Die Wellenfunktion ψ muss deshalb die folgenden Kriterien erfüllen:

1. Stetigkeit
2. Endlichkeit
3. Eindeutigkeit
4. Quadratische Integrierbarkeit (d.h., ein endlicher Wert wird angenommen)
5. Stetige Differenzierbarkeit mit definierter zweiter Ableitung, d.h., der Graph darf keine Knicke haben.

Aus diesen Randbedingungen erhält man für viele (uns interessierende) Systeme *diskrete Energiewerte* als Lösungen. Dazu gehören dann bestimmte ψ -Funktionen, womit wir den Begriff *Quantenmechanik* erklärt hätten.

Anschauliche Deutung der Kriterien:



Operatoren, Eigenfunktionen, Eigenwerte

Wichtige Informationen zu diesen Themen kann man in Mathematikbüchern finden. Die folgenden Definitionen wurden aus dem Zachmann entnommen.

Operatoren, Eigenfunktionen und Eigenwerte.

Bei der Integration partieller Differentialgleichungen taucht häufig das Problem auf, eine gewöhnliche Differentialgleichung, die eine unbestimmte Konstante enthält, zu lösen. Von der aufzusuchenden Lösung wird dabei gefordert, dass sie gewisse *Randbedingungen* erfüllen soll. Es zeigt sich, dass Lösungen, die dieser Forderung genügen, gewöhnlich nur für spezielle Werte der unbestimmten Konstanten existieren. Man nennt diese Werte *Eigenwerte* (z.B. E) und die dazugehörigen Lösungen *Eigenfunktionen* (z.B. ψ) der entsprechenden Differentialgleichungen.

$$\text{Beispiel: } \hat{H} \psi = E \cdot \psi$$

Es gelten folgende Sätze:

1. Die Eigenwerte (z.B. E_1, E_2, \dots) bilden einen diskreten Satz von Werten.
2. Die Eigenfunktionen (z.B. ψ_1, ψ_2, \dots) sind normierbar. Zwei zu verschiedenen Eigenwerten gehörende Eigenfunktion sind zueinander orthogonal.
3. Das aus den Eigenfunktionen gebildete orthonormierte Funktionensystem ist vollständig. Man kann also eine vorgegebene Funktion nach den Eigenfunktionen entwickeln.

Auch die Schrödingergleichung hat – bereits erwähnt – die Form einer Eigenwertgleichung (allgemein):

$$(\text{Operator})(\text{Funktion}) = (\text{konst. reeller Faktor}) \cdot (\text{Funktion})$$

Der *Operator* beinhaltet die Rechenanweisung, die auf die *Funktion* angewendet wird. Die Funktion ist auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens dieselbe. Speziell auf die Schrödingergleichung bezogen heißt das:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Operator einer} \\ \text{beobachtbaren Größe} \end{array} \right) (\text{Wellenfunktion}) = \left(\begin{array}{l} \text{beobachtbare} \\ \text{Größe (Observate)} \end{array} \right) \cdot (\text{Wellenfunktion})$$

Mit mathematischen Symbolen geschrieben erhält man ebenfalls eine allgemeine und eine spezielle Form:

$$\hat{\Omega}\psi = \Omega \cdot \psi \quad \text{bzw.} \quad \hat{H}\psi = E \cdot \psi$$

Neben dem Hamilton-(oder Energie-) Operator gibt es noch weitere, die je nach betrachtetem Problem wichtig sind (vgl. Folie 13). Im folgenden seien die wichtigsten genannt.

Operator	Größe
\hat{H}	Energie
$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$	lin. Impulsoperator (ebenso \hat{p}_y, \hat{p}_z)
$\hat{x} \equiv x \cdot$	Ortsoperator
$(\hat{V} \equiv V \cdot)$	Energie

Man kann auch Operatoren zusammensetzen, wie bspw. den Impulsoperator in eine Gleichung der klassischen Mechanik, um den Energieoperator zu erhalten:

$$\hat{H} \frac{p_x^2}{2 \cdot m} + V \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V = \hat{H}$$

Anwendung auf das Beispiel (I)

Für den Anfang ist eine Anwendung der Eigenwertproblematik auf die zeitunabhängige eindimensionale Schrödingergleichung mit $V = 0$ sinnvoll, da sie recht einfach ist.

$$-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \frac{d}{dx^2} \psi = E \cdot \psi$$

hat die allgemeine Lösung

$$\psi = A \cdot e^{i \cdot k \cdot x} + B \cdot e^{-i \cdot k \cdot x}$$

Es sei daran erinnert, dass der Energieeigenwert die Form

$$E = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2 \cdot m} \quad \text{und der Impuls}$$

$$p = k \cdot \hbar$$

hat.

Mit dem Impulsoperator (s.o.) lässt sich eine Eigenwertgleichung aufstellen, die im Zusammenhang mit der Wellenfunktion ψ diskutiert werden soll.

$$\hat{p} \psi = p \cdot \psi \quad \text{mit} \quad \psi = A \cdot e^{i \cdot k \cdot x} + B \cdot e^{-i \cdot k \cdot x}$$

Zunächst wollen wir einige vereinfachte Fälle betrachten und analysieren, ob sich in Eigenwertproblem ergibt oder nicht.

i) $B = 0 \Rightarrow \psi = A \cdot e^{i \cdot k \cdot x}$

Die Eigenwertgleichung wird dadurch zu

$$\hat{p} \cdot \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = p \cdot \psi = A \cdot \frac{\hbar}{i} \frac{d e^{i \cdot k \cdot x}}{dx} = A \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot i \cdot k \cdot e^{i \cdot k \cdot x} = \hbar \cdot k \cdot \psi$$

Man erkennt, dass die Wellenfunktion, die durch eine e-Funktion beschrieben wird, auch nach dem Ableiten erhalten bleibt. Daher ist ein Eigenwertproblem gegeben.

ii) $A = 0 \Rightarrow \psi = B \cdot e^{-i \cdot k \cdot x}$

Analog zu i) verläuft diese Auswertung

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = p \cdot \psi = B \cdot \frac{\hbar}{i} \frac{d e^{-i \cdot k \cdot x}}{dx} = -B \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot i \cdot k \cdot e^{-i \cdot k \cdot x} = -\hbar \cdot k \cdot \psi$$

Folgerung: Der Faktor vor der Wellenfunktion repräsentiert den Impuls. Dieser ist $p = \hbar \cdot k$ für ein Teilchen, das sich in positiver x -Richtung bewegt und $p = -\hbar \cdot k$ für ein Teilchen, das sich in negativer x -Richtung bewegt.

iii) $A = B \Rightarrow \psi = A \cdot (e^{i \cdot k \cdot x} + e^{-i \cdot k \cdot x}) = 2 \cdot A \cdot \cos(k \cdot x)$

Durch Einsetzen und Ableiten erhält man folgenden Ausdruck:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx} = p \cdot \psi = \frac{2 \cdot A \cdot \hbar}{i} \frac{d \cos(k \cdot x)}{dx} = -\frac{2 \cdot A \cdot \hbar}{i} \cdot \sin(k \cdot x)$$

Hier wird ψ nicht reproduziert; ψ ist also *keine* Eigenfunktion des Impulsoperators, obwohl sie so gut wie eine aussieht. Was ist jetzt zu tun?

Für das letzte Problem kennt die Mathematik einen allgemeinen Ausweg. ψ sei keine Eigenfunktion des betrachteten Operators, ψ_k seien jedoch Eigenfunktionen eines anderen Operators. Dann bildet man eine Wellenfunktion des betrachteten Operators durch Entwicklung nach ψ_k :

$$\psi = \sum_k c_k \cdot \psi_k$$

Die numerischen Faktoren c_k dienen zum Wichten der Wellenfunktionen ψ_k . Allerdings ergibt sich jetzt ein eher praktisches Problem: Bei einer physikalischen Messung misst man einen der Eigenwertem der zu ψ_k gehört. Aber welchen, das ist unbestimmt. Bei vielen Messungen misst man den *Erwartungswert* $\langle \Omega \rangle$ des Operators $\hat{\Omega}$. Dieser Erwartungswert ist wie folgt definiert:

$$\langle \Omega \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau} \quad \text{oder} \quad \langle \Omega \rangle = \underbrace{\langle \psi^* |}_{\text{bra}} \hat{\Omega} \underbrace{|\psi \rangle}_{\text{ket}}$$

Falls normiert = 1

Diese Angaben sind gerechtfertigt für beide Fälle:

a) ψ ist Eigenfunktion des Operators $\hat{\Omega}$

$$\langle \Omega \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \cdot \underbrace{\hat{\Omega} \psi}_{\substack{\Omega \psi \\ = \text{reeller} \\ \text{Wert}}} d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \cdot \Omega \cdot \psi d\tau = \Omega \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \cdot \psi d\tau}_{\text{normiert=1}} = \Omega$$

Ist die Funktion eine Eigenfunktion des Operators, so entspricht der Erwartungswert dem Eigenwert.

b) ψ ist keine Eigenfunktion des Operators $\hat{\Omega}$, aber ψ_1 und ψ_2

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^* \hat{\Omega} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) d\tau \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^* \cdot (c_1 \omega_1 \psi_1 + c_2 \omega_2 \psi_2) d\tau \\ &\equiv c_1^* c_1 \omega_1 \underbrace{\int \psi_1^* \psi_1 d\tau}_{=1} + c_2^* c_2 \omega_2 \underbrace{\int \psi_2^* \psi_2 d\tau}_{=1} + c_1^* c_2 \omega_2 \underbrace{\int \psi_1^* \psi_2 d\tau}_{=0} + c_2^* c_1 \omega_1 \underbrace{\int \psi_2^* \psi_1 d\tau}_{=0} \\ &= |c_1|^2 \omega_1 + |c_2|^2 \omega_2 = \langle \Omega \rangle \end{aligned}$$

Dabei wurden folgende Beziehungen benutzt:

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

$$\hat{\Omega} \psi_1 = \omega_1 \cdot \psi_1$$

$$\hat{\Omega} \psi_2 = \omega_2 \cdot \psi_2$$

Damit haben wir gezeigt, dass durch die Wahl geeigneter Wichtungsfaktoren und Eigenfunktionen der Erwartungswert berechnet wird.

Ein Vergleich zwischen klassischen mechanischen Größen (Observablen) und deren entsprechenden quantenmechanischen Operatoren gibt Tabelle 10.1 auf Folie 13.

HEISENBERGSche Unschärferelation

Ein besonders für mikroskopische Messungen wichtiges Prinzip ist die von HEISENBERG 1927 aufgestellte Unschärferelation. Sie leitet sich, wie wir in groben Zügen sehen werden, direkt aus der Schrödingergleichung ab. Dazu betrachten wir anfangs ein Teilchen, das die Masse m habe und sich in x -Richtung frei bewege, also ohne Potentialfeld ($V = 0$). Seine Wellenfunktion ist dann beschrieben durch:

$$\psi = A \cdot e^{i \cdot k \cdot x}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte lässt sich dann bestimmen:

$$\psi^* \cdot \psi = (A \cdot e^{i \cdot k \cdot x})^* \cdot (A \cdot e^{i \cdot k \cdot x}) = A^2 \cdot e^{-i \cdot k \cdot x} \cdot e^{i \cdot k \cdot x} = A^2 = \text{const}$$

Dadurch, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte einen konstanten endlichen Wert annimmt, der unabhängig von x ist, ist das Teilchen *allgegenwärtig*. Sein exakter linearer Impuls ist jedoch $p_x = k \cdot \hbar$. Betrachten wir deshalb zwei Fälle des HEISENBERGSchen Prinzips:

1. Ein exakt bekannter Impuls bedingt vollständige Ungewissheit über den Ort des Teilchens:

$$\delta p_x = 0 \Rightarrow \delta x = \infty$$

2. Die umgekehrte Aussage ist, dass der Impuls eines Teilchens ungewiss ist, wenn es exakt lokalisiert ist:

$$\delta x = 0 \Rightarrow \delta p_x = \infty$$

Die inhärente Unschärfe lässt sich auch quantitativ beschreiben. Neben der Unschärfe bei Orts- und Impulsbestimmung ergibt sich auch bei der gleichzeitigen Messung von Energie E und Zeit t eine Ungewissheit:

$$\delta p_x \cdot \delta x \geq \frac{1}{2} \hbar \quad \text{und} \quad \delta t \cdot \delta E \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Die Unsicherheit jeder dieser Messungen ist also mindestens $\hbar = h / 2\pi$. Auf Folie 15 sind einige Wellenfunktionen in diesem Zusammenhang abgebildet.

Postulate der Quantenmechanik

Quantenmechanik kann auf unterschiedliche Weise formuliert werden. Es ist nicht unvernünftig, mit einigen grundsätzlichen Postulaten zu beginnen, um die Theorie daraus abzuleiten. Die Postulate müssen mit den experimentellen Befunden ohne eine Ausnahme übereinstimmen. Hier die vier Postulate, die wir akzeptieren wollen:

1. Der Zustand eines Systems wird vollständig durch die Wellenfunktion ψ beschrieben, wobei ψ eine Funktion des Ortes aller Teilchen und der Zeit ist.
2. Observable (Größen) Ω werden durch Operatoren $\hat{\Omega}$ repräsentiert, die bestimmten Kommutativgesetzen gehorchen.
3. Bei einem System, welches durch eine Wellenfunktion ψ beschrieben wird, ist der mittlere Wert der Observablen Ω durch den Erwartungswert des entsprechenden Operators gegeben.
4. Ist ψ eine Eigenfunktion des Operators $\hat{\Omega}$, der der interessierenden physikalischen Größe Ω entspricht, dann führt die Bestimmung von Ω immer zu dem einen Ergebnis, nämlich dem entsprechenden Eigenwert von $\hat{\Omega}$. Ist ψ keine Eigenfunktion des Operators $\hat{\Omega}$, so ist das Ergebnis einer einzelnen Messung ein einzelnes Ergebnis, welches *einem* der Eigenwerte des Operators $\hat{\Omega}$ entspricht. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein einzelner Eigenwert ω_n gemessen wird, ist gleich $|c_n|^2$, wobei c_n die Koeffizienten der Eigenfunktionen ψ_n darstellt, die für die Entwicklung von ψ benutzt wurden.

Anmerkungen:

zu 1:

$$\hat{H}\psi = i \cdot \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad \text{mit} \quad \psi = \psi(x, y, z, t)$$

zu 2 (Kommutativgesetz):

Der Wert des Kommutators $[\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2] = \hat{\Omega}_1 \hat{\Omega}_2 - \hat{\Omega}_2 \hat{\Omega}_1$ zweier Operatoren $\hat{\Omega}_1$ und $\hat{\Omega}_2$ muss festgelegt werden. Die Forderung ist, dass alle Operatoren so gewählt werden müssen, dass für die Operatoren der Position (x) und des linearen Impuls (p) gilt:

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i \cdot \hbar$$

Dies trifft zu für $\hat{x} = x$ und $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d}{dx}$ und

zu 3 (Erwartungswert):

$$\langle \Omega \rangle = \int (\psi^* \cdot \hat{\Omega} \psi) dx$$

zu 4:

Postulat 4 gehört zur Wahrscheinlichkeitsdeutung in der Quantenmechanik. Es bedeutet für ein System, welches durch eine Wellenfunktion beschrieben wird, die *nicht* eine Eigenfunktion des betrachteten Operators ist (z.B. Impuls), dass das Ergebnis unvorhersehbar ist. Wir wissen zwar, dass wir einen Eigenwert des Operators messen werden, aber wir können nicht wissen *welchen*. Bei vielen Messungen werden wir den Mittelwert (Erwartungswert) der Größe bestimmen!

III. Einfache Modelle in der Quantenmechanik

Wir wollen uns nun einfachen Modellen zuwenden, die wir quantenmechanisch betrachten wollen. Dazu gehören die Bewegungsarten, die wir in Kapitel I bereits aus klassischer Sicht behandelt haben. Wir werden über die folgenden Punkte sprechen:

- A. Translatorische Bewegung:
 - a) Freie Bewegung
 - b) Teilchen im Kasten
 - c) Tunneleffekt
- B. Schwingung (für den harmonischen Oszillator)
 - a) Virial-Theorem
- C. Rotation
 - a) Kugelflächenfunktion
 - b) Richtungsquantelung
 - c) Vektormodelle
- D. Spin (nicht einfach)

A. Translatorische Bewegung

Punkt A a) haben wir bereits abgehandelt. Hier sollen der Übersicht halber noch einmal die Ergebnisse aufgeführt werden. Die Schrödingergleichung bei eindimensionaler Bewegung ohne Potentialfeld ($V = 0$) gilt für alle x :

$$-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \frac{d}{dx^2} \psi = E \cdot \psi$$

mit der allgemeinen Lösung

$$\psi = A \cdot \underbrace{e^{i \cdot k \cdot x}}_{\psi_{\rightarrow}} + B \cdot \underbrace{e^{-i \cdot k \cdot x}}_{\psi_{\leftarrow}} \quad \text{und} \quad E = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2 \cdot m}$$

Die Impulse der Wellenfunktionen sind für ψ_{\rightarrow} $p = k \cdot \hbar$ und ψ_{\leftarrow} $p = -k \cdot \hbar$.

A b) Teilchen im Kasten

Wie aus nebenstehender Abbildung ersichtlich ist, müssen drei Fälle unterschieden werden. Dazu gehören:

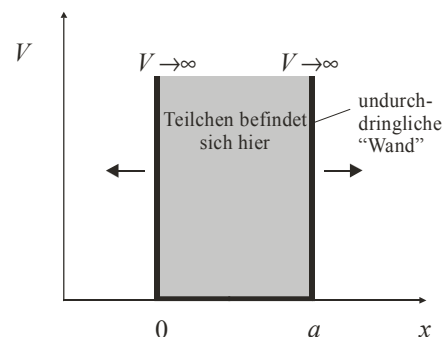
- i) Ort außerhalb des Kastens

Für diesen Fall ist $V = \infty$ und zwar sowohl für $x < 0$ als auch $x > a$; das Teilchen soll sich hier also *nicht* befinden. Dies ist gleichbedeutend mit $\psi = 0$.

- ii) Ort innerhalb des Kastens

Weil wir das Teilchen als im Kasten eingesperrt ansehen, muss es sich in diesem aufhalten. Der Kasten hat senkrechte Wände und wir nehmen ein konstantes Potential an. Für $V = \text{const} (0 \leq x \leq a) = 0$ kann man die Schrödingergleichung formulieren:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot E \cdot \psi = 0$$



Die allgemeine Lösung ist ähnlich dem vorigen Beispiel:

$$\psi = A' \sin(k \cdot x) + B' \cos(k \cdot x) \quad \text{mit} \quad E = \frac{k^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot m}$$

Gewisse Randbedingungen sind zur Lösung erforderlich. Diese betrachten wir im nächsten Punkt.

iii) Randbedingungen

Bei diesem Beispiel handelt es sich im wörtlichen Sinne um Randbedingungen. Denn ψ soll physikalisch sinnvoll sein, also muss für $x = 0$ und $x = a$ die Wellenfunktion den Wert null annehmen: $\psi = 0$. Aus der ersten Bedingung erhalten wir den Faktor B' :

$$x = 0 \Rightarrow \psi = 0 = A' \underbrace{\sin 0}_{=0} + B' \underbrace{\cos 0}_{=1} = 0 \Rightarrow B' = 0$$

Die Gleichung der Wellenfunktion vereinfacht sich somit zu

$$\psi = A' \sin(k \cdot x).$$

Daraus wiederum lässt sich mit Hilfe der zweiten Bedingung ($x = a$) der Koeffizient k bestimmen:

$$x = a \Rightarrow \psi = 0 = A' \sin \left[\left(\frac{2 \cdot m \cdot E}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot a \right] = 0$$

Wir sehen, dass diesmal zwei mögliche Lösungen existieren. Diese beiden Fälle sind

- (α) der triviale Fall, dass $A' = 0$ ist (uninteressant!) und
- (β) die nicht triviale Lösung, bei der der Sinusausdruck gleich null wird. Diesen wollen wir näher betrachten:

$$A' \sin \left[\left(\frac{2 \cdot m \cdot E}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot a \right] = 0$$

Aus der Mathematik wissen wir, dass die Sinusfunktion periodische Nullstellen besitzt und zwar bei ganzzahligen Vielfachen von π : $\sin(n \cdot \pi) = 0$ für $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ n muss hier allerdings eine ganze *positive* Zahl sein. Denn für $n = 0$ wäre die Lösung für alle x wie bei (α) trivial. Somit erhalten wir eine wichtige Einschränkung für k :

$$\sin(n \cdot \pi) = \sin \left[\left(\frac{2 \cdot m \cdot E}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot a \right] = \sin \left(\frac{n \cdot \pi}{a} \cdot a \right) = \sin(k \cdot a)$$

mit $n = 1, 2, 3, \dots$

Die Folge ist eine Quantelung der Werte durch die Randbedingungen.

- iv) Nachdem wir jetzt zwei Faktoren bestimmt haben, können wir uns dem noch fehlenden A' zuwenden. Diesen Faktor erhalten wir durch *Normierung* der Wellenfunktion. Wenn wir annehmen, dass das Teilchen nur in dem Kasten lokalisiert ist, dann ist seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit dort gleich 1. Dies wird repräsentiert durch die Fläche unter dem Integral der quadrierten Wellenfunktion:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 dx = 1 = A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \sin^2 \left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{a} \right) dx = A^2 \cdot \frac{a}{2}$$

$$\Rightarrow A = \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \quad \text{und} \quad \Psi_n = \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \cdot \sin \left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{a} \right)$$

Nun können wir auch die uns interessierende Energie, besser die *Energiestufen* ausrechnen:

$$E_n = \frac{h^2 \cdot n^2}{8 \cdot m \cdot a^2}$$

Aber was bedeutet dieses Ergebnis jetzt? Wir können mehrere Schlüsse ziehen:

- Wir haben eine Energiequantelung durch die Lokalisierung des Teilchens auf die Strecke a .
- Die Energie E hängt von n ab, und zwar quadratisch (s.o.)
- Es gibt eine kleinste Energie, die ungleich null ist, die sogenannte *Nullpunktsenergie*. Sie ist definiert als die Energie bei kleinstem n ($n = 1$):

$$E_{n=1} = \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot a^2} \cdot n^2 > 0$$

- Auf Folie (Fig. 14.2) erkennt man die Ähnlichkeit mit der Schwingung einer Saite im Makroskopischen. Eine Saite besitzt eine *Eigenfrequenz* und Obertöne, ein Teilchen *Eigenfunktionen* und *Eigenwerte*. Probleme ergeben sich allerdings am Rand, wo ein Knick die vorausgesetzte stetige Differenzierbarkeit nicht gewährleistet.
- Auch die Richtung des Teilchens können wir ableiten. Denn es gilt:

$$\sin(k \cdot x) = \frac{e^{i \cdot k \cdot x} - e^{-i \cdot k \cdot x}}{2 \cdot i}$$

Wie wir auf Seite 11 hergeleitet haben, sind in diesem Ausdruck die Impulse für das Teilchen in positiver und negativer x -Richtung enthalten.

A b) Erweiterung: Dreidimensionaler Kasten

Wir wollen unser Teilchen jetzt in einem realeren dreidimensionalen Kasten betrachten. Wichtige Begriffe werden hierbei dann sein: Separierbarkeit und Entartung. Der Kasten soll Kanten mit den Längen a , b und c haben und damit ein Volumen $V = a \cdot b \cdot c$. Die Eigenfunktion Ψ erhält somit ebenfalls drei Parameter, für jede Raumrichtung einen:

$$\Psi(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc} \right)^{1/2} \cdot \sin \left(\frac{n_1 \pi}{a} \cdot x \right) \cdot \sin \left(\frac{n_2 \pi}{b} \cdot y \right) \cdot \sin \left(\frac{n_3 \pi}{c} \cdot z \right)$$

$$= A \cdot \Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdot \Psi_3$$

Die Produktform der Eigenfunktion ist eine Folge davon, dass es sich bei Ψ um eine Wahrscheinlichkeit handelt. Die Wahrscheinlichkeiten, dass voneinander unabhängige Ereignisse stattfinden, sind multiplikativ zusammengesetzt (vgl. Würfel). Wir nehmen ja an, dass die Bewegung des Teilchens in eine der Raumrichtungen von der Bewegung in eine andere unabhängig ist. Aus diesem Grund spricht man davon, dass die

Wellenfunktion in die drei Bewegungsrichtungen *separierbar* ist. Die Energien hingegen verhalten sich additiv, d.h.:

$$E = E_x + E_y + E_z$$

Um die Gesamtenergie konkret ausrechnen zu können, bedienen wir uns zunächst eines Sonderfalls, indem wir den Kasten als Würfel annehmen, also $a = b = c$ ist. Die Energie ist dann definiert über

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot a^2} \cdot (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

Merkwürdig ist, dass die Energie gleich ist, egal in welcher Reihenfolge ein höheres Energieniveau angenommen wird. Es gilt

$$E_{n_1=2, n_2=1, n_3=1} = E_{1, 2, 1} = E_{1, 1, 2} = \frac{3}{4} \frac{h^2}{m \cdot a^2},$$

wohingegen

$$\Psi_{2,1,1} \neq \Psi_{1,2,1} \neq \Psi_{1,1,2}.$$

Dies lässt sich aber einfach begründen, wenn man bedenkt, dass ψ räumlich verschieden ist, je nach dem, welche Raumrichtung man betrachtet. Wir sagen dann, der Energieeigenwert ist dreifach *entartet*. Der Entartungsgrad gibt an, wie viele *verschiedene Eigenfunktionen zum gleichen Energiewert* gehören.

A c) Tunneleffekt

Unser Teilchen ist nun nicht mehr von undurchdringlichen Wänden umgeben. Es soll sich lediglich in einer Richtung einer Energie (Potential)barriere gegenüber gestellt sehen, die folgende Eigenschaften hat:

1. Die Energie, die das Teilchen benötigt, um die Barriere zu überwinden, ist endlich
2. Die Breite L der Barriere ist klein

Für $E \geq V$ bewegt sich das Teilchen also über die Barriere hinweg. Was passiert nun, wenn die Energie nicht ausreicht? In der klassischen Mechanik ist das Ergebnis eindeutig: Das Teilchen wird an der Barriere *totalreflektiert*. In der Quantenmechanik haben wir es aber mit *Aufenthaltswahrscheinlichkeiten* zu tun. Es besteht also die Möglichkeit, dass das Teilchen sich rechts der Barriere befindet; es wird nur *teilreflektiert*. Dafür ist eine Randbedingung zu beachten: ψ muss stetig sein. Die Tunnelwahrscheinlichkeit P für ein Teilchen der Masse m und der Gesamtenergie E ist bei einer V hohen und L breiten Barriere gegeben durch:

$$P = 16 \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varepsilon) \cdot e^{-\frac{2 \cdot L}{D}} \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \frac{E}{V} \quad \text{und} \quad D = \frac{\hbar}{\sqrt{2 \cdot m \cdot (V - e)}}$$

Der Verlauf ist auf Folie 23 dargestellt.

B. Schwingungen (harmonischer Oszillator)

Schwingungen werden gerne mit dem harmonischen Oszillator erklärt. Dieser ist ein einfaches Modell für Schwingungsvorgänge. Wir haben ihn bereits in Kapitel I (Seite 3) kennen gelernt. Hier wollen wir ihn noch einmal etwas genauer betrachten, besonders im Zusammenhang mit der Schrödingergleichung. Erinnern wir uns an die charakteristische Größe:

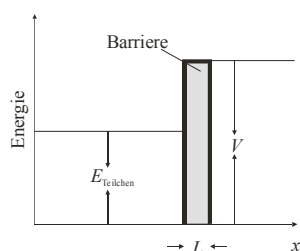


Abb. III-1: Modell zum Tunneleffekt

Rückstellkraft

$$F = -kx = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (\text{Achtung: } k \text{ ist hier die Kraftkonstante!})$$

Im Zusammenhang mit der potentiellen Energie kann man schreiben:

$$F = -\frac{dV}{dx} \Rightarrow V = \frac{1}{2} k \cdot x^2$$

Der Potentialverlauf entspricht demnach einer Parabel, deren Scheitelpunkt im Ursprung liegt. Das variable Potential ist teilweise ein Problem für die Mathematiker. Die Steigung des Potentials mit der Zeit ist die Kraftkonstante k :

$$\frac{d^2 V}{dt^2} = k$$

Diese Gleichungen wenden wir nun auf die Schrödingergleichung an:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot (E - V) \cdot \psi = 0 \quad \text{mit } V = \frac{1}{2} k \cdot x^2$$

$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} k \cdot x^2 \cdot \psi \right) = E \cdot \psi$$

Hamiltonoperator

Die Masse ist lokalisiert, weshalb wir eine Nullpunktenergie und außerdem gequantelte Energien erwarten. Im Gegensatz zum Kasten haben wir ein Problem weniger, da die potentielle Energie nicht so abrupt gegen unendlich geht, sondern sanfter. Daraus folgt für die Wellenfunktion eine sanftere Annäherung an den Wert null am Rand. Dies erfordert natürlich auch andere Randbedingungen. So ergeben sich neue Randbedingungen für $x \rightarrow \infty$:

- ψ darf nicht gegen unendlich gehen
- ψ muss gegen null gehen

Die Schrödingergleichung ist geschlossen lösbar; die betrachtete Differentialgleichung wird HERMITESCHE Gleichung genannt. Es gibt nur für bestimmte Quantenzahlen ($v = 0, 1, 2, 3, \dots$) Lösungen. Einige sollen in der folgenden Tabelle aufgeführt werden.

Quantenzahl v	Energieeigenwert	Energieeigenfunktion
0	$\frac{1}{2} \hbar \cdot \omega = E_{v=0}$	$\psi_{v=0} = N_{v=0} \cdot 1 \cdot e^{-\frac{y^2}{2}}$
1	$\frac{3}{2} \hbar \cdot \omega = E_1$	$\psi_1 = N_1 \cdot 2y \cdot e^{-\frac{y^2}{2}}$
2	$\frac{5}{2} \hbar \cdot \omega = E_2$	$\psi_2 = N_2 \cdot (4y^2 - 2) \cdot e^{-\frac{y^2}{2}}$
...
v	$\left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \cdot \omega = E_v$	$\psi_v = N_v \cdot H_v(y) \cdot e^{-\frac{y^2}{2}}$

Erläuterungen:	$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}} \Rightarrow E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu$	$N_v^2 = \frac{1}{\alpha \cdot \sqrt{\pi} \cdot 2^v \cdot v!} \quad y = \frac{x}{\alpha} \quad \alpha^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{m \cdot k}}$
$H_v(y)$ sind HERMITESCHE Polynome		

Auf Folie 25 kann man einige Schwingungen sehen.

Einige Eigenschaften der HERMITESCHEN Polynome

Differentialgleichung:

$$H_v'' = 2 \cdot y H_{v-1}' + 2 \cdot v \cdot H_v = 0$$

Rekursionsformel

$$H_{v+1} = 2 \cdot y \cdot H_v + 2 \cdot v \cdot H_{v-1}$$

Interpretation des Integrals:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_{v_i} H_{v_j} dy = 0 \quad \text{für } v_i \neq v_j \text{ (orthogonal)}$$

$$= \sqrt{\pi} \cdot 2^v \cdot v! \quad \text{für } v_i = v_j \text{ (benutzt zur Normierung)}$$

Was haben wir daraus gelernt?

- (a) Es gibt äquidistante Energieniveaus beim harmonischen Oszillator.
- (b) Die ψ -Funktion ragt in den Potentialwall hinein (Tunneleffekt).
- (c) Für große Quantenzahlen v wird ψ^2 am Rand größer. Diese Annäherung an den klassischen Fall bezeichnet man als *Korrespondenz-Prinzip*.
- (d) Es gibt eine Nullpunktsenergie.
- (e) Es gibt keine Entartung, da jedes E_v genau ein ψ_v hat.
- (f) Die Stärke einer typischen chemischen Bindung kann berechnet werden aus:

$$k \approx 500 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}; \quad m_p = 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = 5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad \text{und}$$

$$\hbar \cdot \omega = 6 \times 10^{-20} \text{ J} \hat{=} 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \hat{=} \lambda = 9 \times 10^{13} \text{ Hz} \hat{=} \lambda = 3 \text{ mm (IR)}$$

- (g) Mittelwerte und Erwartungswerte:

$$\langle \Omega \rangle = \int (\psi^* \cdot \hat{\Omega} \psi) d\tau$$

Beispiel:

$$\langle x \rangle = 0, \text{ d.h. im Mittel keine Auslenkung} \quad \checkmark$$

$$\langle x^2 \rangle = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{\hbar}{\sqrt{m \cdot k}} \neq 0 \quad \checkmark$$

$$V = \frac{1}{2} k \cdot x^2 \Rightarrow \langle V \rangle = \frac{1}{2} k \cdot \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \cdot \omega = \frac{1}{2} E_v$$

Im Mittel ist die Hälfte der gesamten Schwingungsenergie als potentielle Energie V vorzufinden. Die andere Hälfte bildet die kinetische Energie:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} E_v$$

Damit haben wir einen Spezialfall des Virialtheorems (eindimensional geschrieben) erhalten:

$$\text{Falls } V(x) = a \cdot x^b \Rightarrow 2 \cdot \langle E_{\text{kin}} \rangle = b \cdot \langle V \rangle.$$

Hier ist $b = 2 \Rightarrow \langle E_{\text{kin}} \rangle = \langle V \rangle$. Beides sind die mittleren Energien.

C. Rotation

Nachdem wir ausführlich über translatorische Bewegung und den harmonische Oszillator gesprochen haben, wenden wir uns der für das Atommodell wichtigen Rotation zu. Im einfachsten Fall betrachtet man eine Masse m , die sich in einem festen Abstand r um einen Mittelpunkt bewegt (Abb. III-2).

Die Darstellung in einem kartesischen Koordinatensystem ist auch hier ungünstig (vgl. Seite 8). Die vernünftige Alternative ist ebenfalls die Transformation in Polarkoordinaten. Im Zweidimensionalen gelten dabei folgende Bedingungen und Zusammenhänge (vgl. Abb. III-3):

- Der Radius r muss größer oder gleich null sein: $r \geq 0$
- Der Winkel ϕ kann nur Werte zwischen 0 und 360° annehmen: $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ ($\equiv 0 \leq \phi \leq 2\pi$)
- Die Darstellung der kart. Koordinaten erfolgt über trigonometrische Funktionen des Winkels ϕ :
 $x = r \cdot \sin \phi$ und $y = r \cdot \cos \phi$

Bei drei Dimensionen kommt eine zweite Winkelgröße hinzu (siehe Folie 27); dieser nimmt nur Werte zwischen 0 und $\pi/2$ an. Um einen Einblick über die Unterschiede und Gemeinsamkeiten mit bisher Bekanntem zu bekommen, betrachten wir zunächst den zweidimensionalen Fall.

Erinnern wir uns dazu an die Definition der Rotationsenergie bei konstantem Radius r (siehe S. 3):

$$E_{\text{rot}} = \frac{T^2 \cdot \tau^2}{2 \cdot I} = \frac{L^2}{2 \cdot I} \quad \text{mit } L = \text{Drehimpuls und } I = \text{Trägheitsmoment}$$

und die zweidimensionale Schrödingergleichung (vgl. Seite 8):

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

Den LAPLACE-Operator Δ haben wir ebenfalls bereits kennen gelernt (S. 8); jetzt benötigen wir ihn jedoch in Polarkoordinaten-Schreibweise (vgl. Folie 27):

$$\Delta = \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial r^2}}_{=0} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r} \underbrace{\frac{\partial}{\partial r}}_{=0}$$

Diese Rechenvorschrift setzen wir in die Schrödingergleichung ein und erhalten

$$-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot I} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Psi = E \cdot \Psi$$

Umstellen der Gleichung liefert eine übersichtliche Form der Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Psi = -\frac{2 \cdot I \cdot E}{\hbar^2} \cdot \Psi,$$

die die folgende Lösung hat:

$$\Psi_{m_1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_1\phi}$$

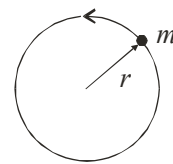


Abb. III-2: Rotation eines Teilchens auf einer festen Kreisbahn

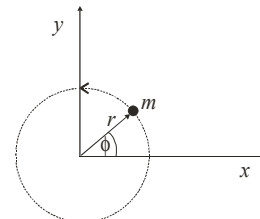


Abb. III-3: Darstellung der Größen einer einfachen Rotationsbewegung

Mit dieser Lösung ergibt sich eine *gequantelte* Energie:

$$E_{m_1} = m_1^2 \cdot \frac{\hbar^2}{2 \cdot I} \quad \text{mit} \quad m_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \frac{\hbar^2}{2 \cdot I} \text{ ist die Einheit der}$$

Rotationsenergie.

Die Vorzeichen berücksichtigen die zwei unterschiedlichen Drehrichtungen. Es liegt eine zweifache Entartung vor. Aber warum sind die Energiewerte auch hier gequantelt? Die Gründe sind auch hier die Randbedingungen (vgl. Folie 28). Denn wir haben es mit einem Teilchen zu tun, dessen Wellenfunktion sich mit der Zeit nicht ändern soll. Daher gelten folgende Randbedingungen:

1. $\psi(0) = \psi(2\pi)$
2. $\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi)$

Wir haben angenommen, dass die Rotation nur in einer Ebene stattfindet. Der Drehimpuls ist eine gerichtete Größe, die senkrecht zum Radius und zur Drehrichtung steht. Die Schreibweise der Energie

$$E_{m_1} = m_1^2 \cdot \frac{\hbar^2}{2 \cdot I} = E_{\text{rot}} = \frac{L_z^2}{2 \cdot I} \Rightarrow L_z = m_1 \cdot \hbar$$

ist somit nur ein Spezialfall der allgemeinen (vektoriellen) Schreibweise:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \cdot p_z - z \cdot p_x \\ \dots \\ x \cdot p_y - y \cdot p_x \end{pmatrix}$$

Die letzte Zeile der Matrix enthält den Wert des Drehimpulses, den wir bisher betrachtet haben:

$$l_z = x \cdot p_y - y \cdot p_x$$

Daraus kann ein Drehimpulsoperator gebildet werden, der die folgende Rechenvorschrift beinhaltet:

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{d}{dy} - y \frac{d}{dx} \right) \quad \text{oder in Polarkoordinaten} \quad \hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Den Operator können wir jetzt auf die Wellenfunktion ψ_{m_1} der vorigen Seite anwenden:

$$\hat{l}_z \psi_{m_1} = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{i \cdot m_1 \cdot \phi} \right) = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{i \cdot m_1 \cdot \phi} \cdot i \cdot m_1 = m_1 \cdot \hbar \cdot \psi_{m_1}$$

Das Ergebnis zeigt, dass ψ_{m_1} eine Eigenfunktion zu \hat{H}_{rot} und \hat{l}_z ist. Mathematisch ausgedrückt heißt das, die beiden Operatoren *kommutieren* (siehe Kasten S. 12). Es gilt also:

$$\left[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{l}_z \right] = \hat{H}_{\text{rot}} \hat{l}_z - \hat{l}_z \hat{H}_{\text{rot}} = 0$$

Untersucht man diesbezüglich einen Impulsoperator und den zugehörigen Ortsoperator, so erhält man:

$$\left[\hat{p}_x, \hat{x} \right] = \frac{\hbar}{i} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x} \cdot x - x \cdot \frac{\partial}{\partial x} \right] f = \frac{\hbar}{i} \cdot \left[\frac{\partial(x \cdot f)}{\partial x} - x \cdot \frac{\partial f}{\partial x} \right] = \frac{\hbar}{i} \cdot \left[f + x \cdot \frac{\partial f}{\partial x} - x \cdot \frac{\partial f}{\partial x} \right] = \frac{\hbar}{i} \cdot f \neq 0$$

Ort und Impuls kommutieren demnach nicht, was die gleichzeitige exakte Bestimmung ebenfalls unmöglich macht.

Auf den Folien 29 bis 32 sind verschiedene Wellenfunktionen bei der Rotation abgebildet.

Dichteverteilung

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in einem bestimmten Volumen zu finden, hatten wir über das Quadrat der Wellenfunktion berechnet. So gehen wir auch vor, wenn wir wissen wollen, wo sich das Teilchen gerade auf der Kreisbahn befindet. Dazu betrachten wir, was man unter dem Quadratsbetrag einer komplexen Zahl zu verstehen hat:

c und c^* seien komplexe Zahlen der Form $c = x + i \cdot y$ und $c^* = x - i \cdot y$. Dann gilt für den Quadratsbetrag:

$$|c|^2 = c \cdot c^* = (x + i \cdot y) \cdot (x - i \cdot y) = x^2 + y^2$$

Die Dichteverteilung berechnet sich analog nach:

$$\Psi_{m_1}^* \cdot \Psi_{m_1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im_1\phi} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_1\phi} = \frac{1}{2\pi}$$

Wie man sieht, besteht nun keine Winkelabhängigkeit mehr, weshalb die Verteilung auch von der Knotenzahl unabhängig ist. Die Position des Teilchens auf dem Kreis ist nicht definiert, oder anders ausgedrückt, es ist überall auf der Kreisbahn zu finden.

Operatoren

Im Verlauf der Vorlesung wurden Operatoren immer wieder angesprochen. Da sie eine sehr bequeme Art der Darstellung komplizierter Gleichungen sind, sollen sie hier nochmals eingehend besprochen werden (Vergleiche dazu auch die Kästen Seite 9 und 12). Die Erläuterungen sind zunächst sehr mathematisch, werden aber auch an konkreten Beispielen (S. 22) veranschaulicht.

Allgemein wendet man Operatoren auf eine Funktion an, woraus eine andere Funktion resultiert: Operatorgleichung: $\hat{\alpha}f(x) = g(x)$

Wie auch für andere Rechenoperationen gibt es bei den Operatoren Regeln, die beachtet werden müssen. Zum Teil unterscheiden sich diese Regeln von denen, die man im Umgang mit Zahlen und Variablen gewohnt ist. Besonders wichtig ist das *Kommutativgesetz* (s.u.). In der folgenden Liste sind die einzelnen Regeln aufgeführt.

(a) Gleichheit:

Zwei Operatoren $\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$ sind genau dann gleich, falls gilt $\hat{\alpha}f(x) = \hat{\beta}f(x)$ oder auch $\hat{\alpha}f(x) = g(x)$ und $\hat{\beta}f(x) = g(x)$.

(b) Addition:

Gegeben seien zwei Operatoren $\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$ mit

$$\hat{\alpha}f(x) = g(x) \text{ und } \hat{\beta}f(x) = h(x);$$

dann gilt

$$(\hat{\alpha} + \hat{\beta})f(x) = \hat{\alpha}f(x) + \hat{\beta}f(x) = g(x) + h(x).$$

Für lineare Operatoren gilt speziell $\hat{\alpha}(f + g) = \hat{\alpha}f + \hat{\alpha}g$

(c) Multiplikation:

Es gilt: $(\hat{\alpha} \cdot \hat{\beta})f(x) = \hat{\alpha} \cdot (\hat{\beta}f(x))$. Dabei wird die Gleichung von rechts nach links abgearbeitet.

Achtung: Im allgemeinen sind die Operatoren nicht vertauschbar (nicht kommutativ), also $\hat{\alpha} \cdot \hat{\beta} \neq \hat{\beta} \cdot \hat{\alpha}$!

(d) Division:

Im allgemeinen ist die Division zweier Operatoren nicht definiert. Allerdings gibt es Fälle, bei denen sich die Operatoren aufheben:

$$\hat{\alpha}f(x) = g(x) \text{ und } \hat{\beta}g(x) = f(x)$$

Man schreibt dann $\hat{\beta} = \hat{\alpha}^{-1}$.

(e) Zusammengesetzte Operatoren:

Operatoren lassen sich auch kombinieren: $\hat{h} = \hat{\alpha}^2 + \hat{\beta}$. Einen zusammengesetzten Operator stellt z.B. der LAPLACE-Operator dar:

$$\Delta = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

(f) Kommutationsoperator oder Kommutator \hat{C} :

Für die quantenmechanischen Probleme ist dies die wohl interessanteste Regel. Der Kommutationsoperator ist definiert über

$$\hat{C}(\hat{\alpha}, \hat{\beta}) = [\hat{\alpha}, \hat{\beta}] = \hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}$$

Auf eine Funktion $f(x)$ angewendet heißt das:

$$\hat{C}(\hat{\alpha}, \hat{\beta})f(x) = \hat{\alpha}\hat{\beta}f(x) - \hat{\beta}\hat{\alpha}f(x)$$

Falls zwei Operatoren miteinander *kommutieren* (*kommutativ* sind), dann ist das Ergebnis gleich null:

$$\hat{C}(\hat{\alpha}, \hat{\beta}) = [\hat{\alpha}, \hat{\beta}] = 0$$

Eigenwertgleichung

Eine wichtige Anwendung von Operatoren ist das Gebiet der Eigenwertgleichungen. Wenn man bspw. den Zeitoperator auf eine Wellenfunktion anwendet, erhält man eine Wellenfunktion, die sich nur durch einen Vorfaktor unterscheidet. So erhält man einen Spezialfall der Operatorgleichung $\hat{\alpha}f(x) = g(x)$:

$$\hat{\alpha}f(x) = a \cdot f(x) \quad a = \text{const}$$

In diesem Fall heißen f *Eigenfunktion* und a *Eigenwert* des Operators. Für *gleichzeitige Eigenfunktionen* gibt es ein Theorem:

Zwei Operatoren $\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$, die nicht vertauschbar (also nicht kommutativ) sind, können keinen vollständigen Satz von Funktionen besitzen, die gleichzeitig Eigenfunktionen beider Operatoren sind. Umgekehrt gilt: Für Operatoren mit $[\hat{\alpha}, \hat{\beta}] = 0$ existiert ein gemeinsamer Satz von Eigenfunktionen.

Falls der Kommutator zweier Operatoren $\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$ ein Vielfaches einer der Kommutatoren ist, also $[\hat{\alpha}, \hat{\beta}] = k \cdot \hat{\beta}$ ($k = \text{const}$), so nennt man den entsprechenden Operator Leiteroperator und es ergibt sich eine spezielle Eigenschaft: $\hat{\beta}$ ist ein Erzeuger von Eigenfunktionen von $\hat{\alpha}$. Das heißt, $\hat{\beta}$ erzeugt aus Eigenfunktionen von $\hat{\alpha}$ neue verschiedene Eigenfunktionen. Mathematisch geschrieben bedeutet das:

$$\hat{\alpha}\psi = a \cdot \psi \text{ und } \hat{\beta}\psi = \Phi \Rightarrow \hat{\alpha}\Phi = (a + k) \cdot \Phi$$

Beispiele für nicht-kommutierende Operatoren

Die von HEISENBERG postulierte Unschärfe bei der gleichzeitigen Messung verschiedener physikalischer Größen, ergibt sich auch bei der Betrachtung der zugehörigen Operatoren. Das Beispiel der Impuls- und Ortbestimmung wurde bereits behandelt (S. 20); wir wollen nun den Energie- und den Zeitoperator betrachten.

$$[\hat{E}, \hat{t}] = i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} t - i \cdot \hbar \cdot t \cdot \frac{\partial}{\partial t} = i \cdot \hbar \neq 0 \Rightarrow [\hat{E}, \hat{t}] = \hbar$$

Wie man sieht, kommutieren die beiden Operatoren nicht. Das hat zur Folge, dass die Energie und die Zeit nicht gleichzeitig exakt bestimmbar sind.

Da wir in diesem Kapitel die Rotation besprechen, ist die Betrachtung der Drehimpulse wichtig. Wie erwähnt, ist der Drehimpuls eine vektorielle Größe der Form

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{pmatrix}.$$

Untersucht man die Kommutativität der Operatoren zweier Drehimpulskomponenten, findet man, dass sie nicht kommutativ sind:

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i \cdot \hbar \cdot \hat{l}_z \neq 0$$

Betrachtet man allerdings die Kommutativität des Gesamtdrehimpuls-Operators mit einer Komponente, so ergibt sich, dass diese Operatoren kommutativ sind:

$$[\hat{l}^2, l_x] = 0; \quad [\hat{l}^2, l_y] = 0; \quad [\hat{l}^2, l_z] = 0$$

\hat{l}^2 ist die Länge des Drehimpulsvektors. Also ist der Gesamtdrehimpuls und eine Komponente gleichzeitig exakt bestimmbar. Auch die Energie, die durch den HAMILTON-Operator beschrieben wird, kommutiert mit einer Komponente des Drehimpulses:

$$[\hat{H}, l_z] = 0$$

Wir folgern: E , l_z , und I^2 können gleichzeitig genau bestimmt werden. ihre Angabe ist deshalb in der Spektroskopie von Atomen und Molekülen von Wichtigkeit.

Rotation in drei Dimensionen

Wenden wir uns nun einem Massepunkt zu, der sich auf einer Kugeloberfläche ($r = const$) bewegt; der Radius r soll konstant sein (s. Folie 39). Die Positionsangabe auf der Kugeloberfläche erfordert zwei Koordinaten und ist damit ein zweidimensionales Problem. Man findet zwei zyklische Randbedingungen, weshalb man auch zwei Quantenzahlen erwartet. Untersuchen wir daher die Schrödingergleichung auf passende Eigenfunktionen:

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi &= E \cdot \psi \\ \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \nabla^2 \psi + V \cdot \psi &= E \cdot \psi \end{aligned}$$

Hierbei sind V das Potential und ∇^2 der LAPLACE-Operator. Für das vorliegende Problem sind Polarkoordinaten zur Positionsangabe am besten geeignet. Deshalb greifen wir auf die bereits angesprochene Form des LAPLACE-Operators zurück (vgl. S. 19):

$$\nabla^2 = \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r}_{=0} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \quad \text{mit} \quad \Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

Λ^2 ist der LEGENDRE-Operator, der den Winkelanteil des LAPLACE-Operators erfasst.

Diese Gleichung wenden wir auf die Eigenschaften unserer Kugeloberfläche an:

- a) Der Radius ist konstant: $r = const \Rightarrow \frac{\partial}{\partial r} = 0$.

- b) Das Potential verändert sich mit $\frac{1}{r^2}$ und ist unabhängig von den Winkelkoordinaten ϕ und θ ; daraus ergibt sich $V = \text{const} = 0$.

Das Einsetzen der Randbedingungen in die Schrödingergleichung ergibt eine lösbare Form:

$$-\frac{\hbar^2}{2 \cdot \underbrace{m \cdot r^2}_I} \cdot \Delta^2 \psi = E \cdot \psi$$

$$\Leftrightarrow \Delta^2 \psi = -\frac{2 \cdot I \cdot E}{\hbar^2} \cdot \psi \quad \text{mit } \psi = \psi(\theta, \phi)$$

Die Lösung ist vergleichbar einfach; dennoch soll hier nur eine grobe Skizze des Lösungswegs angegeben werden. Dazu benutzen wir zuerst, dass *zwei Bewegungskordinaten voneinander unabhängig* sind. Die jetzt anwendbare *Variablenseparation* funktioniert nicht bei allen Funktionen, aber in diesem Fall (ähnlich dem dreidimensionalen Kasten):

$$\psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) = Y_{l, m_1} = N \cdot \Theta_{l, |m_1|} \cdot \Phi_{m_1}$$

Der Faktor N dient zur Normierung. Das setzen wir in die Schrödingergleichung ein:

$$\Delta^2 \psi = \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \Theta \cdot \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \Phi \cdot \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{d\Theta}{d\theta} \right)$$

$$= -\frac{2 \cdot I \cdot E}{\hbar^2} \cdot \Theta \cdot \Phi$$

Multipliziert man die Gleichung mit $\frac{\sin^2 \theta}{\Theta \cdot \Phi}$, so erhält man:

$$\frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -\frac{1}{\Theta} \cdot \sin \theta \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{2 \cdot I \cdot E}{\hbar^2} \cdot \sin^2 \theta$$

Wie man sieht, hängt die linke Seite der Gleichung nur von ϕ ab, die rechte nur von θ . Eine logische Folgerung ist, dass die rechte und linke Seite gleich einer Konstanten sein muss, nämlich $-m_1^2$.

Als Endergebnis haben wir also zwei Differentialgleichungen erhalten:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_1^2 \cdot \Phi \quad \textcircled{1}$$

$$\sin \theta \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\frac{2 \cdot I \cdot E}{\hbar^2} \cdot \sin^2 \theta - m_1^2 \right) \cdot \Theta = 0 \quad \textcircled{2}$$

Gleichung ① entspricht der Rotation in einer Ebene mit

$$\Phi_{m_1} = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \cdot e^{i \cdot m_1 \cdot \phi},$$

wobei $m_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ist.

Formt man Gleichung ② um mit $\xi = \cos \theta$ und $\frac{2 \cdot I \cdot E}{\hbar^2} = l \cdot (l+1)$, so erhält man

$$(1 - \xi^2) \cdot \frac{d^2 \Theta}{d\xi^2} - 2 \cdot \xi \cdot \frac{d\Theta}{d\xi} + \left[l \cdot (l+1) - \frac{m_1^2}{1 - \xi^2} \right] \Theta = 0$$

Ähnlich der Differentialgleichung von LEGENDRE sind physikalisch akzeptierbare Lösungen, d.h. unter Berücksichtigung der zwei zyklischen *zwei Quantenzahlen*:

- a) $l = 0, 1, 2, \dots$ ganzzahlig und positiv

b) $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$ $(2l+1)$ Werte

Die Eigenfunktionen Y_{l,m_l} zu diesen Quantenzahlen heißen *Kugelflächenfunktionen* (s.a. Tab. III-1). Anschauliche Darstellungen sind auf den Folien 40 und 42 bis 44 zu finden. Die zu den Eigenfunktionen zugehörigen Eigenwerte erhält man durch Einsetzen in die Schrödingergleichung:

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

Wie erwartet, ist die Energie gequantelt und $(2 \cdot l + 1)$ -fach entartet. Allerdings ist Energie unabhängig von der magnetischen Quantenzahl m_l . Zwischen der Rotationsenergie und dem Drehimpuls besteht folgender Zusammenhang:

$$E_{\text{rot}} = \underbrace{\frac{|\vec{L}|^2}{2 \cdot I}}_{\text{klassisch}} \Leftrightarrow E_l = \underbrace{l \cdot (l+1) \cdot \frac{\hbar^2}{2 \cdot I}}_{\text{quantenmechanisch}}$$

Der Vergleich der beiden Energien lässt den Schluss zu, dass

$$|\vec{L}|^2 = l \cdot (l+1) \cdot \hbar^2$$

sein muss. Dadurch erhält man die Länge des Drehimpulsvektors:

$$|\vec{L}| = \sqrt{l \cdot (l+1)} \cdot \hbar$$

Während die Komponente des Drehimpulsvektors in z-Richtung gegeben ist durch $l_z = m_l \cdot \hbar$, können die anderen beiden (l_x und l_y) nicht bestimmt werden, da sie nicht mit l_z kommutieren (s.a. S. 22f.).

Richtungsquantelung

Bisher haben wir für die Rotation die folgenden Quantelungen kennen gelernt:

- i) Die Länge des Drehimpulsvektors ist gegeben durch $|\vec{L}| = \sqrt{l \cdot (l+1)} \cdot \hbar$, also gequantelt.
- ii) Die Komponente in z- Richtung ($l_z = m_l \cdot \hbar$) ist gequantelt wegen $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$.
- iii) Die Angabe fester Werte für l_x und l_y ist nicht möglich (s.o.).

Daraus lässt sich ableiten, dass auch eine *Richtungsquantelung* vorliegen muss. Dies soll an folgendem Beispiel verdeutlicht werden:

Ist $l=1$ ergibt sich $|\vec{L}| = \sqrt{l \cdot (l+1)} \cdot \hbar = \sqrt{2} \cdot \hbar$ und damit $m_l = -1, 0, 1$. Die z-Komponente des Drehimpulsvektors kann so drei Werte annehmen: $l_z = 0 \vee l_z = -1 \cdot \hbar \vee l_z = 1 \cdot \hbar$. Ein Beispiel für $l=2$ ist auf Folie 43 bzw. 44 dargestellt. Die Richtung des Drehimpulses liegt irgendwo auf dem betreffenden Konus, der durch m_l gegeben ist (also ist ϕ unbekannt). Die Richtung des Drehimpulses kann in der Quantenmechanik folglich nur diskrete Werte annehmen.

Manche Teilchen besitzen von Natur aus einen intrinsischen (= eigenen) Drehimpuls, z.B. das Elektron mit dem Spin = $\pm 1/2$ (vgl. S. 5 unten). Dieser Spin ist ebenfalls (richtungs)gequantelt mit $S = m_s \cdot \hbar$; m_s kann ganzzahlige Werte zwischen $-S$ und $+S$ annehmen (Folie 45). Der Spin ist eine allgemeine Eigenschaft, wobei man zwischen *Bosonen* (mit $S=1$) und *Fermionen* ($S=1/2$); auf Seite 5 ist eine Auflistung der wichtigsten Vertreter zu finden. Was die Richtungsquantelung anschaulich bedeutet, zeigt Folie 46.

Tab. III-1: Liste einiger Quantenzahlen und der zugehörigen Kugelflächenfunktionen

l	m_l	Y_{l,m_l}
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
	± 1	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cdot e^{\pm i \cdot \phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} 3 \cdot \cos \theta - 1$
	± 1	$\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot e^{\pm i \cdot \phi}$
	± 2	$\mp \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cdot e^{\pm 2 \cdot i \cdot \phi}$
...	...	

IV. Struktur und Spektroskopie von Atomen

Das Wasserstoffatom

Obwohl es sich bei dem Wasserstoffatom um das einfachste neutrale Teilchen handelt, müssen in der Betrachtung die beiden Teilchen (das Elektron und das Proton) berücksichtigt werden. Am H-Atom wurden schon früh spektroskopische Untersuchungen durchgeführt (s. Folie 48). Neben BALMER (S.) hat sich auch Niels BOHR mit der Deutung der gefundenen Emissionsspektren beschäftigt. Die von ihm aufgestellte quantitative Deutung ist auf Folie 49 zusammengefasst. Im folgenden sollen seine Ergebnisse aufgeführt werden.

- a) Die Energie ist gequantelt und definiert über:

$$E_n = \frac{-\mu \cdot Z^2 \cdot e^4}{32 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2 \cdot n^2}$$

Die Energie ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Hauptquantenzahl n . Die weiteren Variablen und Konstanten der Gleichung sind:

$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$: reduzierte Masse, e : Elementarladung, ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

- b) Die Lösung der Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms ist gegeben durch die Eigenfunktion Ψ_{n,l,m_l} . Die drei Quantenzahlen haben wir bereits kennen gelernt. An dieser Stellen seien nochmals ihre Bezeichnungen und annehmbaren Werte aufgelistet:

Symbol	Bezeichnung	Werte
n	Hauptquantenzahl	1, 2, 3, ...
l	Nebenquantenzahl, Bahndrehimpuls	0, 1, 2, ..., $n-1$
m_l	magnetische Quantenzahl	$-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$

Tab. IV-1: Quantenzahlen der Eigenfunktion des H-Atoms

- c) Das Elektron besitzt einen Bahndrehimpuls:

$$|\vec{L}| = \sqrt{l \cdot (l+1)} \cdot \hbar,$$

wobei die z-Komponente definiert ist: $l_z = m_l \cdot \hbar$.

- d) Als letztes hat das Elektron noch einen Eigendrehimpuls (Spin):

$$|\vec{s}| = \sqrt{s \cdot (s+1)} \cdot \hbar,$$

wobei auch hier die z-Komponente definiert ist: $s_z = m_s \cdot \hbar$. Im Falle des Elektrons ist $S = \frac{1}{2}$.

Schwerpunktsystem

Eben haben wir bereits angesprochen, dass bei einem System mit mehr als einem Teilchen alle Massen berücksichtigt werden müssen. Für zwei Teilchen bietet sich die Beschreibung mit Hilfe des *Schwerpunktsystems* (Abb. IV-1) an.

Die Koordinaten des Schwerpunkts sind definiert als

$$\vec{s} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \vec{x}_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \vec{x}_2 \quad \text{und}$$

$$s_x = \frac{x_1}{1 + \frac{m_2}{m_1}} + \frac{x_2}{1 + \frac{m_1}{m_2}}.$$

Wenn man das H-Atom betrachtet, dann ist die Masse m_2 des Elektrons viel kleiner als die Masse m_1 des Protons. Daraus ergibt sich, dass der Schwerpunkt nahezu mit den Koordinaten des Protons zusammen fällt:

$$m_1 \gg m_2 \Rightarrow \vec{s} \approx \vec{x}_1$$

Die Gesamtmasse des Systems ist $M = m_1 + m_2$ und die reduzierte Masse

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

Man sieht, dass unter denselben Bedingungen wie eben, nämlich $m_1 \gg m_2$, die reduzierte Masse den Wert der *kleineren* Masse annimmt: $\mu \approx m_2$. Für die Schrödingergleichung muss jetzt ebenfalls die reduzierte Masse eingesetzt werden. Der HAMILTON-Operator für die Gleichung lautet:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m_2} \nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_1} \nabla_1^2 + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot M} \nabla_s^2 - \frac{\hbar^2}{2 \cdot \mu} \nabla_2^2 + V(r).$$

Neben den schon bekannten Parametern ist das Potential gegeben durch das COULOMB-Potential:

$$V(r) = \frac{-Z^2 \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

Bisher können wir lediglich ein Einteilchensystem quantenmechanisch beschreiben, nämlich ein Elektron im Potentialfeld. Neben dem Wasserstoffatom gibt es noch weitere Atome, die nur ein Elektron besitzen, nämlich entsprechend ionisiert Atome, die nur noch ein Elektron besitzen.

Wir gehen das Problem an, indem wir zunächst die Variablen separieren. Dies ist möglich, weil wir annehmen, dass die Schwerpunktsbewegung (\vec{s}) keinen Einfluss auf die „innere“ Bewegung des Elektrons hat. Deshalb trennen wir die Schwerpunktsbewegung wie unter (a) beschrieben ab. Wir erhalten zwei Funktionen:

- (a) Beschreibung eines frei fliegenden Teilchens der Masse M :

$$\hat{H}_1 \psi_1 = E_1 \cdot \psi_1 = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot M} \cdot \nabla_s^2 \psi_1$$

- (b) Beschreibung des Elektrons:

$$-\frac{\hbar^2}{2 \cdot \mu} \cdot \nabla_2^2 \psi_2 + V(r) \cdot \psi_2 = E_2 \cdot \psi_2$$

Lässt man die Indizes weg und setzt das COULOMB-Potential ein, ergibt sich:

$$\nabla^2 \psi + \frac{Z \cdot \mu \cdot e^2}{2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \psi = -\frac{2 \cdot \mu \cdot E}{\hbar^2} \cdot \psi$$

$$\nabla^2 \psi + \frac{\gamma}{r} \cdot \psi = \epsilon \cdot \psi$$

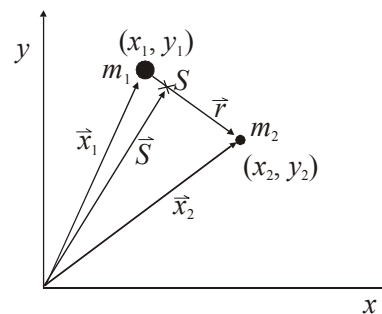


Abb. IV-1: Koordinaten im Schwerpunktsystem. Die Koordinaten des gemeinsamen Schwerpunkts sind festgelegt durch \vec{s} ; \vec{r} steht für die relative Bewegung und $|\vec{r}|$ ist der Abstand des Elektrons zum Proton.

Für ein kugelförmiges System wie z.B. Wasserstoffatom ist die Transformation in Polarkoordinaten sinnvoll:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d^2}{dr^2}(r \cdot \psi) + \frac{1}{r^2} \cdot \Delta^2 \psi + \frac{\gamma}{r} \cdot \psi = \varepsilon \cdot \psi$$

Die Wellenfunktion dieser Gleichung wollen wir wiederum in zwei Funktionen separieren, von denen die eine nur von den Winkeln, die andere nur vom Radius abhängt, also angenommen wird, dass θ und ϕ unabhängig von r sind:

$$\psi = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

Eingesetzt in die Schrödingergleichung erhält man

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \cdot \frac{d^2(r \cdot R)}{dr^2} \cdot Y + \frac{1}{r^2} \cdot R \cdot \Delta^2 Y + \frac{\gamma}{r} \cdot R \cdot Y = \varepsilon \cdot R \cdot Y \quad \left| \cdot \frac{r^2}{R \cdot Y} \right. \\ \Leftrightarrow & \underbrace{\frac{R}{r} \cdot \frac{d^2(r \cdot R)}{dr^2}}_{\uparrow} + \underbrace{\frac{1}{Y} \cdot \Delta^2 Y}_{= f(\theta, \phi)} + \underbrace{r \cdot \gamma}_{\uparrow} = \underbrace{\varepsilon \cdot r^2}_{\uparrow} \\ & \hspace{15em} = f(r) \end{aligned}$$

Diese Gleichung wollen wir näher betrachten und die einzelnen Anteile auswerten. Wir beginnen mit dem winkelabhängigen Anteil:

- (a) Wir haben bereits eine Gleichung der Form $\Delta^2 Y = -l \cdot (l+1) \cdot Y$ kennen gelernt (S. 27), die äquivalent zu

$$\frac{1}{Y} \cdot \Delta^2 Y = -const$$

ist. Als Lösung erhielten wir die Kugelflächenfunktionen, die von zwei Quantenzahlen abhängen:

$$Y = Y_{l,m_l} \text{ und } l = 0, 1, 2, \dots \text{ sowie } m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

Auch der radiusabhängige Anteil der Gleichung lässt sich durch Quantenzahlen beschreiben.

- (b) Dazu stellen wir Gleichung ① um:

$$\frac{R}{r} \cdot \frac{d^2(r \cdot R)}{dr^2} + r \cdot \gamma - \varepsilon \cdot r^2 = \frac{1}{Y} \cdot \Delta^2 Y$$

Setzt man das Ergebnis der vorigen Untersuchung ein, ergibt sich direkt

$$\begin{aligned} & \frac{R}{r} \cdot \frac{d^2(r \cdot R)}{dr^2} + r \cdot \gamma - \varepsilon \cdot r^2 = -l \cdot (l+1) \\ \Leftrightarrow & \frac{d^2(r \cdot R)}{dr^2} + \left[\frac{\gamma}{r} - \frac{l \cdot (l+1)}{r^2} \right] \cdot r \cdot R = \varepsilon \cdot r \cdot R \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d^2(r \cdot R)}{dr^2} + \left[\frac{Z \cdot \mu \cdot e^2}{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar^2 \cdot r} - \frac{l \cdot (l+1)}{r^2} \right] \cdot r \cdot R = \varepsilon \cdot r \cdot R$$

$$\Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{d^2(r \cdot R)}{dr^2} + \underbrace{\left[-\frac{Z \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} + l \cdot (l+1) \cdot \frac{\hbar^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2} \right]}_{V_{\text{eff}} = V_{\text{Coulomb}} + V_{\text{zentrifugal}}} \cdot r \cdot R = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot \mu} \cdot \varepsilon \cdot r \cdot R$$

Der Verlauf der Potentialkurven ist in Abb. IV-2 dargestellt.

Die Lösung der Differentialgleichung ① ist nur mit geeigneten Randbedingungen möglich. Die Funktion $R(r)$ soll nicht gegen unendlich streben, sondern im Unendlichen gegen Null verlaufen:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} R(r) = 0$$

Eine gut geeignete Funktion hätte die Form einer Exponentialfunktion, also $R(r) \propto e^{-a \cdot r}$. Das Ergebnis, auf dessen Lösungsweg hier nicht näher eingegangen wird, enthält zwei Quantenzahlen:

1. Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$
2. Nebenquantenzahl $l \leq n - 1$

Die Funktionen $R_{n,l}$, die die Bedingungen erfüllen, nennt man assoziierte LAGUERRE-Funktionen. Die Energieniveaus sind nur von der Hauptquantenzahl abhängig:

$$E_n = -\frac{Z^2 \cdot \mu \cdot e^4}{32 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon_0^2 \cdot \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -h \cdot c \cdot R_H \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$\text{mit } R_H = \frac{Z^2 \cdot \mu \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot \hbar^3 \cdot c}$$

Man sieht, dass die RYDBERG-Konstante eine Funktion der reduzierten Masse μ ist und somit auch Isotope (wie H und D) unterschiedliche Konstanten haben.

Energieniveaus

Die Ergebnisse, die wir eben erarbeitet haben, sind die Ursache für die diskreten Linien, die bei Emissions- bzw. Absorptionsspektren auftreten. Eine Energie, die kleiner als Null ($E_n < 0$) ist, bezeichnet definitionsgemäß einen *gebundenen Zustand*. Ist Die Energie größer oder gleich Null ($E_n \geq 0$), so sind die Elektronen frei und ungebunden. Für die einzelnen Energiezustände wurden eindeutige Bezeichnungen gewählt, wie in den Übersichten auf den Folien 54 und 55 zu sehen ist.

Den energetisch niedrigsten Zustand E_1 bezeichnet man als *Grundzustand*. Wird dem Elektron immer mehr Energie zugeführt, entfernt es sich immer weiter vom Kern, bis es schließlich genügend Energie hat, um sich aus dem Potentialfeld des Kerns zu lösen. Diese Energie ist bekannt unter dem Namen *Ionisationsenergie* oder *Ionisationspotential*. Für ein H-Atom ist der Übergang $n=1 \rightarrow n=\infty$ gegeben durch $\Delta E = E_\infty - E_1 = h \cdot c \cdot R_H$. Diese Ionisationsenergie hat einen Wert von $2.179 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV}$. Die einzelnen Übergänge sind auf Folie 54 zusammenfassend abgebildet.

Spektroskopie

Die Energiezustände sind experimentell über verschiedene spektroskopische Methoden zugänglich. Licht (= Photonen) wird bspw. absorbiert (emittiert) beim Übergang von einem tieferen (höheren) Energieniveau zu einem höheren (tieferen).

Zur quantitativen Analyse von Spektren ist die Übergangswahrscheinlichkeit zu betrachten. Es ergeben sich bestimmte *Auswahlregeln*.

Auswahlregeln für erlaubte Übergänge

Die Spektren auf den Folien 54 und 55 zeigen, dass ein Übergang von dem Energieniveau einer Hauptquantenzahl n_i zu einer anderen n_f beliebig erfolgen kann. Im Gegensatz dazu ist der Übergang zwischen

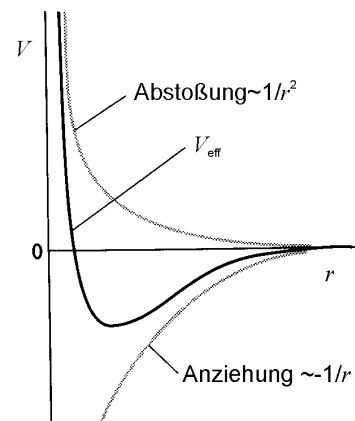
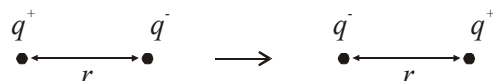


Abb. IV-2: Radiale effektive potentielle Energie des Elektrons und seine Einzelpotentiale.

zwei Nebenquantenzahlen l_1 und l_2 nur um eine Stufe möglich. Anders ausgedrückt gilt für die Übergänge

$$\Delta n = n_i - n_f \text{ beliebig, aber } \Delta l = l_2 - l_1 = \pm 1$$

Der Bahndrehimpuls muss sich um $\Delta l = \pm 1 \cdot \hbar$ ändern, da das emittierte bzw. absorbierte Photon $\pm 1 \cdot \hbar$ als Drehimpuls besitzt (*Drehimpulserhaltung*). Um die Gründe für diese Auswahlregeln zu verstehen, müssen wir die Verhältnisse im Atom näher betrachten. Als Anfangsmodell sollen zwei entgegengesetzte Punktladungen q dienen, die sich im Abstand r voneinander befinden. Die Ladung soll zwischen den beiden wechseln:



Die MAXWELLSche Elektrodynamik besagt, dass die Abstrahlung von Energie mit einer Änderung des Dipolmoments μ verknüpft ist. Das Dipolmoment ist das Produkt aus Ladung und Abstand:

$$\mu = q \cdot r$$

Liegt eine Ladungsverteilung mit Punktladungen $q_i(x_i, y_i, z_i)$ vor, dann sind die Komponenten des Dipolmoments definiert als:

$$\mu_x = \sum_i x_i \cdot q_i; \quad \mu_y = \sum_i y_i \cdot q_i; \quad \mu_z = \sum_i z_i \cdot q_i$$

Unser obiges Beispiel stellt einen einfachen Sonderfall dar. Wir wollen die Koordinaten von μ in Schwerpunkts- bzw. Polarkoordinaten aufschreiben:

$$\mu_x = q \cdot x = q \cdot r \cdot \sin \theta \cdot \cos \phi$$

$$\mu_y = q \cdot y = q \cdot r \cdot \sin \theta \cdot \sin \phi$$

$$\mu_z = q \cdot z = q \cdot r \cdot \cos \theta$$

In der Quantentheorie verwendet man zur Darstellung Operatoren. Wir benutzen den elektrischen Dipolmomentoperator $\hat{\mu}$. Der Erwartungswert dieses Operators ist beim Übergang des Zustandes von i nach f ($i \neq f$) gegeben durch:

$$\left. \begin{aligned} \langle \hat{\mu} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \cdot \hat{\mu} \cdot \psi_f \, d\tau \\ \langle \mu_x \rangle &= q \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \cdot x \cdot \psi_f \, d\tau \\ \langle \mu_y \rangle &= q \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \cdot y \cdot \psi_f \, d\tau \\ \langle \mu_z \rangle &= q \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \cdot z \cdot \psi_f \, d\tau \end{aligned} \right\} \textcircled{1}$$

Der verwendete Ortsoperator $\hat{x} = x \cdot$ ist uns ja schon bekannt. Die Intensität I einer Absorptionslinie ist der Summe der Quadrate der Dipolmoment-Komponenten proportional:

$$I \propto \langle \mu_x \rangle^2 + \langle \mu_y \rangle^2 + \langle \mu_z \rangle^2$$

Falls alle Summanden gleich Null sind, ist der Übergang elektrisch dipolverboten, d.h. die Frequenz $\nu_{i,f} = (E_i - E_f)/h$ wird im Spektrum nicht (oder nur ganz schwach) vorkommen. Oft kann man den Integralen ① aus Symmetriegründen ansehen, ob sie gleich Null sind oder nicht.

Tab. IV-2: Einige Quantenzahlen und die zugehörigen Eigenfunktionen. Die Zahl des Orbitals steht für die Hauptquantenzahl n . Die ersten vier Buchstaben s, p, d und f der Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 0, 1, 2, \dots$ haben historische Gründe (s = sharp, p = principle, d = diffuse und f = fundamental); die folgenden Bezeichnungen sind alphabetisch geordnet (g, h, ...).

Orbital	n	l	m_l	$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$
1s	1	0	0	$2 \cdot \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-z/2} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2s	2	0	0	$\frac{1}{2} \sqrt{2} \cdot \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot (2 - \rho) \cdot e^{-z/2} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2p		1	0	$\frac{1}{2} \sqrt{6} \cdot \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \rho \cdot e^{-z/2} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \cdot \cos \theta \\ \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin \theta \cdot e^{\pm i\phi} \end{array} \right.$
			± 1	
3s		0	0	$\frac{1}{9} \sqrt{3} \cdot \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot (6 - 6\rho + \rho^2) \cdot e^{-z/2} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
3p	3	1	0	$\frac{1}{9} \sqrt{6} \cdot \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot (4 - \rho) \cdot \rho \cdot e^{-z/2} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \theta \\ \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin \theta \cdot e^{\pm i\phi} \end{array} \right.$
			± 1	
3d		2	1	$\frac{1}{9} \sqrt{30} \cdot \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \rho^2 \cdot e^{-z/2} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cdot (3 \cdot \cos^2 \theta - 1) \\ \pm \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot e^{\pm i\phi} \\ \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \cdot \sin^2 \theta \cdot e^{\pm 2i\phi} \end{array} \right.$
			± 2	
4	

Hierbei sind $\rho = \frac{2 \cdot z \cdot r}{n \cdot a_0}$ und $a_0 = \frac{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2}{m_e \cdot e^2} \approx 52.9 \text{ pm}$ (BOHR'SCHER RADIUS).

Orbitale

Die eben diskutierten Grundlagen sind für ein Atom noch unzureichend. Denn wie man aus der Lösung der Schrödingergleichung ersieht, ist die Verteilung beim 1s-Orbital kugelsymmetrisch. Ein „exaktes“ Modell ist in Abb. IV-3 dargestellt. In Tab. IV-1 auf Seite 28 haben wir bereits einige Eigenwerte der Kugelflächenfunktionen kennen gelernt. Diese wollen wir nun um den radialen Anteil (repräsentiert durch die LAGUERRE-Funktion $R_{n,l}$) erweitern und erhalten Eigenfunktionen der Orbitale.

Die LAGUERRE-Funktion kann man in drei Weisen darstellen:

- Als radialen Anteil der Eigenfunktion: $R_{n,l}(r)$.
- Als Quadrat $R_{n,l}^2$, das in der Form $R_{n,l}^2 d\tau$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in einem Volumenelement $d\tau$ zwi-

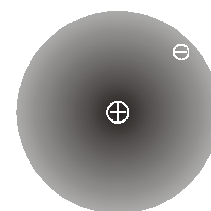


Abb. IV-3: Modell der Elektronenverteilung im H-Atom. Die Schattierung soll die Aufenthaltswahrscheinlichkeit andeuten.

schen x und $x + dx$, y und $y + dy$ und z und $z + dz$ (auf einer Kreisbahn) angibt (vgl. Folie 60).

- c) In der Form $4\pi \cdot r^2 \cdot R_{n,l}^2$, die als $4\pi \cdot r^2 \cdot R_{n,l}^2 dr$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einer Kugelschale zwischen r und $dr + r$ angibt (siehe Folie 59).

Auf den Folien 61 und 62 sind einige Beispiele zu den verschiedenen Funktionsdarstellungen vergleichend abgebildet.

s-Orbitale

An den Funktionen, die die Aufenthaltswahrscheinlichkeit angeben, kann man einiges über die zugehörigen Orbitale erfahren:

- s-Elektronen sind häufig am Kern anwesend, d.h. sie gehen Wechselwirkungen mit ihm ein.
- s-Orbitale sind *kugelsymmetrisch*, sie zeigen also keine Winkelabhängigkeit.
- s-Elektronen ($l=0$) haben keinen Bahndrehimpuls, d.h. sie drehen sich nicht um den Kern. Eher ist seine Bewegung mit einem umgekehrten Pendel vergleichbar, das nicht an den Umkehrpunkten, sondern in der Mitte der Bewegung die längste Aufenthaltsdauer hat.

Jetzt stellt sich aber die Frage, warum das Elektron nicht in den Kern fällt und sich die Ladungen nicht „auslöschen“, wenn das Elektron doch so nahe ist. Eine Antwort soll mit der folgenden Abbildung verdeutlicht werden.

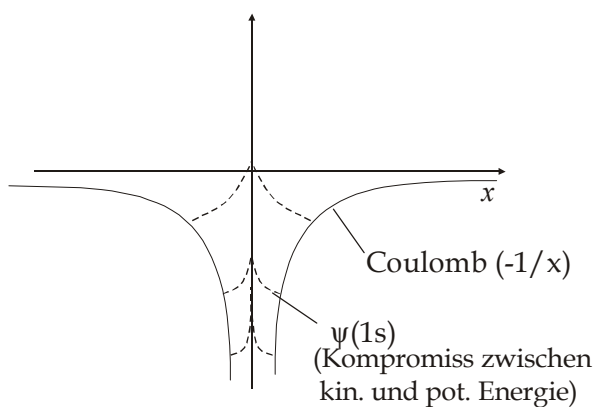


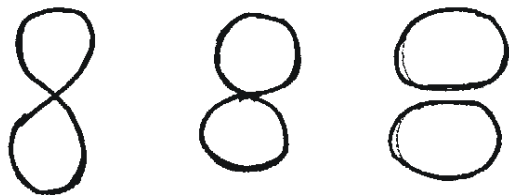
Abb. IV-4: Die gestrichelten Linien stellen die Wellenfunktion des 1s-Elektrons dar. Je weiter sie nach unten verschoben wird, desto größer wird ihre Krümmung. Das ist gleichbedeutend mit einer *großen kinetischen* und einer *kleinen potentiellen* Energie. Hat $\psi(1s)$ hingegen eine kleine Krümmung (oben), ist die *kinetische Energie* klein und die *potentielle groß*.

Der Grund für die Stabilität der Ladungstrennung ist also durch die hohe kinetische Energie zu erklären, die das Elektron in Kernnähe innehat. Ein Kompromiss zwischen der kinetischen und potentiellen Energie ist durch das Virialtheorem geregelt (mittlere Kurve).

p-Orbitale

Die p-Orbitale unterscheiden sich stark von den s-Orbitalen. p-Orbitale weisen bspw. eine Winkelabhängigkeit auf, die eine Kugelsymmetrie ausschließen. Es stehen drei Formen zur Diskussion (vgl. auch Folien 63 und 66):

a) Eieruhr b) schöne Acht c) Nieren-Form



2p-Orbital

Aufgrund der fehlenden Kugelsymmetrie kann das p-Orbital in jede der drei Raumrichtungen eine unterschiedliche Form annehmen. Wir betrachten nun die Gestalt des 2p-Orbitals, genauer gesagt, zunächst die des $2p_z$ -Orbitals. Die zugehörige Wellenfunktion ist gegeben durch

$$\psi_{2p_z} = N \cdot r \cdot e^{-a \cdot r} \cdot \cos \theta = p_{m_l=0}$$

Dabei handelt es sich um eine reelle Funktion; die Komponente des Drehimpulses ist in z -Richtung gleich Null. Durch die verschiedenen Vorzeichen der magn. Quantenzahl müssen wir zwei Fälle betrachten:

$$\left. \begin{array}{l} p_+ : N \cdot r \cdot e^{-a \cdot r} \cdot \sin \theta \cdot e^{+i \cdot \phi} \\ p_- : N \cdot r \cdot e^{-a \cdot r} \cdot \sin \theta \cdot e^{-i \cdot \phi} \end{array} \right\} \text{Komponente in } z\text{-Richtung} = \pm 1 = m_l \text{ (in Einheit } \hbar)$$

Dieses Orbital ist auf Folie 67 unten abgebildet. Diesmal haben wir es mit einer komplexen Funktion zu tun. In z -Richtung gesehen ist das Elektron rechts umlaufend für p_+ und links umlaufend für p_- . Üblicherweise zeichnet man den Real- und Imaginärteil getrennt und nennt die Orbitale anders. Im Falle des p-Orbitals sprechen wir von p_x und p_y . Aufgespalten haben die Wellenfunktionen folgende Form:

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_- + p_+) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot R_{n,l}(r) \cdot \sin \theta \cdot \cos \phi$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(p_- - p_+) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cdot R_{n,l}(r) \cdot \sin \theta \cdot \sin \phi$$

Wie auf Folie 67 oben zu sehen ist, ergibt sich nun ein Maximum in x - bzw. y -Richtung. Folie 68 zeigt verschiedene winkelabhängige Funktionen für $l = 2$.

Mehrelektronenatome

Helium-Atom

Das einfachste (neutrale) Mehrelektronenatom ist das Helium mit 2 Elektronen. Zu seiner Beschreibung stellen wir wie bekannt die Schrödingergleichung auf; auch hier lautet sie: $\hat{H} \psi = E \cdot \psi$

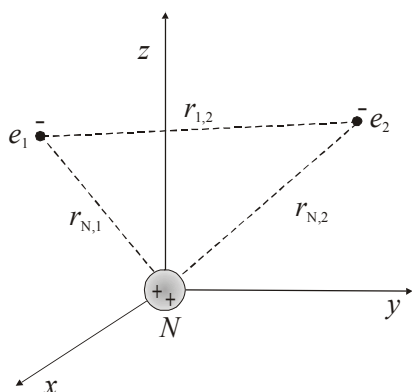


Abb. IV-5: Schematische Darstellung der Verhältnisse im Helium-Atom. Der Kern wird als ruhend im Nullpunkt des Koordinatensystems angesehen, während die Elektronen (frei) beweglich sind.

Allerdings ist die Lösung diesmal wesentlich komplizierter und sogar nur angenähert möglich. Zuerst suchen wir einen passenden Ausdruck für den Hamilton-Operator. Wir betrachten zwei Teilchen (Elektronen; siehe auch Abb. IV-5), weshalb die reduzierte Masse eingesetzt werden muss; zudem muss der Nabla-Operator für beide Teilchen gelten. Mit diesen Informationen können wir eine erste Gleichung aufstellen:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot \mu} \Delta_{1,2} + V(r)$$

Die potentielle Energie ist beschreibbar durch

$$V(r) = -\frac{2 \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{N,1}} - \frac{2 \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{N,2}} + \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{1,2}}$$

Die ersten beiden Terme beschreiben die Anziehung der Elektronen 1 und 2 durch die positive Kernladung, der dritte die gegenseitige Abstoßung der Elektronen. Die Elektronen befinden sich also nicht in einem zentralen Coulomb-Feld wie beim Wasserstoff-Atom, sondern das eine Elektron schirmt die Kernladung für das andere ab. Die Differentialgleichung ist nicht exakt lösbar, weil das „gemischte“ Glied mit $r_{1,2}$ stört. Das hat zur Folge, dass keine Separation möglich ist (geht nur bei Unabhängigkeit der Variablen!). Es gibt nun zwei Vorschläge, wie dieses Problem zu beheben ist:

1. Man löst die Schrödingergleichung numerisch (später), oder
2. man vernachlässigt die Abstoßung zunächst.

Die einfachste Näherung des zweiten Vorschlags wollen wir hier diskutieren. Aufgrund der nun herrschenden Unabhängigkeit der Variablen der beiden Elektronen, können wir getrennte Operatoren aufstellen:

(a) Elektron 1 alleine betrachtet: $\hat{H}_1 \psi_1(r_{N,1}) = E_1 \cdot \psi_1(r_{N,1})$

(b) Elektron 2 alleine betrachtet: $\hat{H}_2 \psi_2(r_{N,2}) = E_2 \cdot \psi_2(r_{N,2})$

Als gesamten Hamilton-Operator erhalten wir so:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \left(+ \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{1,2}} \right)$$

Der Ausdruck in den Klammern haben wir vernachlässigt, was gleichbedeutend mit einem großen Abstand der beiden Elektronen ist. Fassen wir das bisher Erreichte zusammen und wenden dann den (vereinfachten) Hamilton-Operator auf die Wellenfunktion an:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \\ \psi &= \psi_1 \cdot \psi_2 = \psi(1) \cdot \psi(2) \\ \hat{H} \psi &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) [\psi(1) \cdot \psi(2)] = \psi(2) \cdot \hat{H}_1 \psi(1) + \psi(1) \cdot \hat{H}_2 \psi(2) \\ &= \psi(2) \cdot E_1 \cdot \psi(1) + \psi(1) \cdot E_2 \cdot \psi(2) \\ &= \underbrace{(E_1 + E_2)}_E \cdot \underbrace{\psi(1) \cdot \psi(2)}_\psi \end{aligned}$$

Danach können wir durch weitere Näherungsrechnung die Coulomb-Abstoßung (den Term in der Klammer) berücksichtigen. Mit Computern ist eine gute Annäherung für $V \propto 1/r_{1,2}$ möglich. Im folgenden sind die Ergebnisse dieser Rechnungen zusammengetragen:

1. Man kann die Energien zwar annähern, aber ψ existiert in geschlossener Form nicht.
2. Die Energiewerte sind nun abhängig von der Haupt- und Nebenquantenzahl: $E_{n,l} = f(n, l)$. Damit haben z.B. 2s und 2p-

Elektronen unterschiedliche Energien. Man kann sagen, die Entartung ist (zum Teil) aufgehoben. Energien, bei denen $l \neq 0$, sind jedoch noch $(2l + 1)$ -fach entartet. Generell *spalten* sich s, p, d, ...-Terme *auf*.

3. Eine wichtige Besonderheit ist, dass man zwei Elektronen erhält, die *nicht unterscheidbar*, also *identisch* sind. Darauf soll im Folgenden ausführlich eingegangen werden.

Vertauschbarkeit identischer Teilchen

Wir wollen die Vertauschbarkeit am Helium-Atom mit gleichen zwei Elektronen (1) und (2) untersuchen. Diese können wir in zwei verschiedenen Orbitalen, z.B. ψ_{1s} und ψ_{2s} unterbringen. Es ergeben sich drei mögliche Verteilungen der beiden Elektronen auf die Orbitale:

- a) Beide befinden sich im 1s-Orbital: Symmetrie beim Vertauschen:

$$\psi_{1s}(1) \cdot \psi_{1s}(2) = \phi_{11} \quad \text{symmetrisch}$$

- b) Beide befinden sich im 2s-Orbital:

$$\psi_{2s}(1) \cdot \psi_{2s}(2) = \phi_{22} \quad \text{symmetrisch}$$

- c) Beide befinden sich in unterschiedlichen Orbitalen:

$$\left. \begin{array}{l} \psi_{1s}(1) \cdot \psi_{2s}(2) = \phi_{12} \\ \psi_{1s}(2) \cdot \psi_{2s}(1) = \phi_{21} \end{array} \right\} \phi_{12} \neq \phi_{21}$$

Beim Vertauschen zweier identischer Teilchen darf sich ϕ^2 nicht ändern. Vertauscht man die Elektronen, so erhält man

- a) $\phi_{11}^2 = \phi_{11}^2$
 b) $\phi_{22}^2 = \phi_{22}^2$, jedoch
 c) $\phi_{12}^2 \neq \phi_{21}^2$

Wir wenden für Fall c) eine Linearkombination an:

$$\psi_{1s}(1) \cdot \psi_{2s}(2) + \psi_{1s}(2) \cdot \psi_{2s}(1) = \phi_{12} + \phi_{21} \quad \text{symmetrisch}$$

$$\psi_{1s}(1) \cdot \psi_{2s}(2) - \psi_{1s}(2) \cdot \psi_{2s}(1) = \phi_{12} - \phi_{21} \quad \text{antisymmetrisch}$$

Durch das Vertauschen der Elektronen (1) und (2) erhält man (die Wahrscheinlichkeitsdichte ändert sich nicht):

$$\phi_{12} + \phi_{21} \rightarrow \phi_{21} + \phi_{12} \quad \text{symmetrisch}$$

$$(\phi_{12} - \phi_{21}) \rightarrow -(\phi_{12} - \phi_{21}) \quad \text{antisymmetrisch}$$

Wir stellen fest, dass wir es bezüglich der Vertauschung zweier identischer Elektronen sowohl mit *symmetrischen* als auch *antisymmetrischen* Eigenfunktionen zu tun haben. Als Resultat für das Helium-Atom ergeben sich dadurch zwei Termschemata. Diese sind im Folgenden in Form eines GROTRIAN-Diagrammes dargestellt.

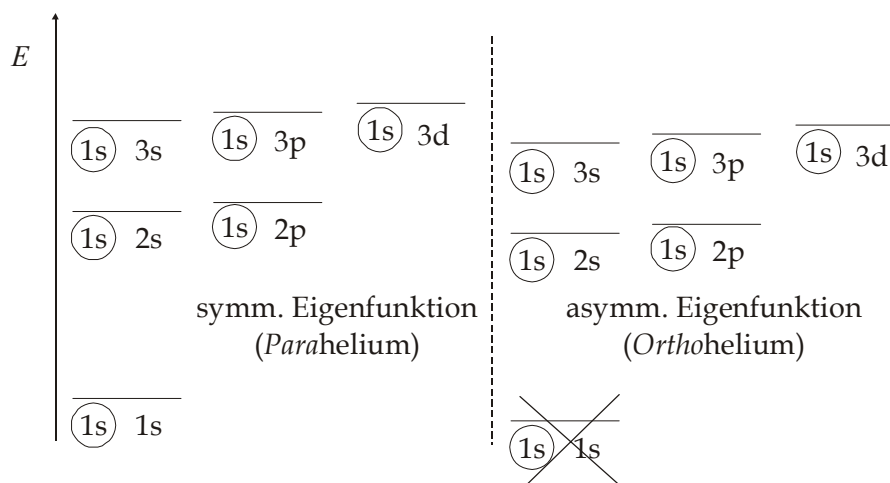


Abb. IV-6: Helium-Termschema. Die Bezeichnungen Para- und Orthohelium rühren von falschen Parallelen zum Wasserstoff her. Sie sind aber falsch, wie im Text erklärt wird. Vielmehr ist das Parahelium der *Singulettterm* und das Orthohelium der *Tripletterm* der Eigenfunktionen des Heliums.

Fassen wir die Feststellungen der Termschemata zusammen:

1. Es gibt keinen Triplet-, „Grundzustand“, in dem beide Elektronen im $1s$ -Orbital sind:

~~$$\text{Triplet } (1s)^2$$~~

2. s -, p -, d -, ... Terme spalten auf, weil kein Coulombfeld wirkt, d.h. die potentielle Energie hängt nicht streng reziprok vom Radius ab:

$$V \propto \frac{1}{r}$$

3. Die s -Orbitale liegen energetisch niedriger als die p -, d -, ... Terme, denn die s -Elektronen befinden sich näher am Kern.
4. Im Triplet-System liegen entsprechende Energieniveaus niedriger als im Singulett-System.

Die Problemlösung erfolgt durch Betrachtung des Spins und das PAULI-Prinzip.

Den Spin des Elektrons kennen wir schon ($s = \frac{1}{2}$ und $|\vec{s}| = \sqrt{s \cdot (s+1)} \cdot \hbar$). Auch ist uns bekannt, dass der Spin

zwei Einstellung zur z -Achse annehmen kann: $m_s = +\frac{1}{2}$ (α -Spineinstellung \uparrow) und $m_s = -\frac{1}{2}$ (β -Spineinstellung \downarrow). Untersuchen wir nun die beiden Elektronen des Heliumatoms in Bezug auf ihre Spinmöglichkeiten:

- a) Beide Elektronen haben α -Spineinstellung:

$$\alpha(1) \cdot \alpha(2)$$

s

- b) Beide Elektronen haben β -Spineinstellung:

$$\beta(1) \cdot \beta(2)$$

s

- c) Die Elektronen haben unterschiedliche Spineinstellung:

$\left. \begin{array}{l} \alpha(1) \cdot \beta(2) \\ \beta(1) \cdot \alpha(2) \end{array} \right\}$ Bei Vertauschung der identischen Elektronen sind beide Spinfunktionen verschieden. Weil das nicht sein darf, muss wieder eine Linearkombination angewandt werden:

$$\alpha(1) \cdot \beta(2) + \beta(1) \cdot \alpha(2) \rightarrow \alpha(2) \cdot \beta(1) + \beta(2) \cdot \alpha(1)$$

$$\alpha(1) \cdot \beta(2) - \beta(1) \cdot \alpha(2) \rightarrow -(\alpha(2) \cdot \beta(1) - \beta(2) \cdot \alpha(1))$$

Bezüglich der Vertauschung gibt es also auch symmetrische und antisymmetrische *Spinfunktionen*. Die *Kombination mit* symmetrischen und antisymmetrischen *Ortsfunktionen* muss eine *antisymmetrische Gesamtfunktion* ergeben (\rightarrow PAULI-Prinzip).

PAULI-Prinzip

Das PAULI-Prinzip regelt die Gesamtsymmetrie:

Die *Gesamteigenfunktion*, also das *Produkt aus Ortswellenfunktion* und *Spinfunktion*, muss für Teilchen mit *halbzahligem Spin* (Fermionen, wie z.B. das Elektron) *antisymmetrisch* sein:

$$\Psi_{\text{ges}} = \Psi_{\text{Ort}} \cdot (\text{Spinfkt.}) \Rightarrow \text{antisymmetrisch}$$

Diese Aussage ist ein Postulat der Quantenmechanik. Es gibt noch weitere äquivalente Formulierungen:

- Es gibt keine exakt gleichen gebundenen Elektronen an einem Atom oder Molekül.
- Die Elektronen müssen sich in wenigstens einer Quantenzahl unterscheiden.
- Die Elektronen können nur dann im gleichen Ortsorbital (def. durch n , l und m_l) sein, wenn sie sich im Spin (m_s) unterscheiden. Folglich können sich maximal zwei Elektronen in einem Orbital befinden.

Die letzte Formulierung zeigt, dass es keinen Triplett-Grundzustand geben kann. Die Kombination wollen wir für die auf Folie 71 angegebenen *Ortsfunktionen* mit den auf Folie 73 abgedruckten *Spinfunktionen* durchführen:

$$\begin{aligned} \text{a) } & \underbrace{\phi_{11}}_s \cdot \underbrace{(\alpha(1) \cdot \beta(2) - \beta(1) \cdot \alpha(2))}_a \rightarrow \text{antisymmetrische Funktion} \\ \text{b) } & \underbrace{\phi_{22}}_s \cdot \underbrace{(\alpha(1) \cdot \beta(2) - \beta(1) \cdot \alpha(2))}_a \rightarrow \text{antisymmetrische Funktion} \\ \text{c) } & \underbrace{(\phi_{12} + \phi_{21})}_s \cdot \underbrace{(\alpha(1) \cdot \beta(2) - \beta(1) \cdot \alpha(2))}_a \rightarrow \text{antisymmetrische Funktion} \\ \text{d) } & \underbrace{(\phi_{12} - \phi_{21})}_a \cdot \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1) \cdot \alpha(2) \\ \beta(1) \cdot \beta(2) \\ \underbrace{\alpha(1) \cdot \beta(2) + \beta(1) \cdot \alpha(2)}_s \end{array} \right\} \rightarrow \text{antisymmetrische Funktionen} \end{aligned}$$

Als Ergebnisse erhalten wir:

\rightarrow Zu einer *symmetrischen Ortsfunktion* gibt es *nur eine* dazugehörige *antisymmetrische Spinfunktion*; wir erhalten *Singulett-Zustände*.

\rightarrow Zu einer *antisymmetrischen Ortsfunktion* gibt es *drei* dazugehörige *symmetrische Spinfunktion*; wir erhalten *Triplett-Zustände*.

Spin-Addition

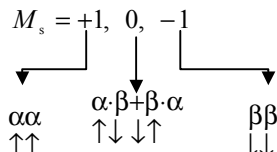
Zwei Spins können addiert werden. Der Gesamtspin, der natürlich ebenfalls gültige, gequantelte Werte annehmen muss, berechnet sich nach:

$$S = s_1 + s_2 + \dots, s_1 + s_2 + \dots - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

Bei zwei Elektronen können zwei Werte angenommen werden: $S = 1, 0$. Betrachten wir beide Fälle einzeln:

a) $S = 1$

Es handelt sich um einen Triplet-Zustand mit einer symmetrischen Spinfunktion:



b) $S = 0$

Es handelt sich um einen Singulett-Zustand mit einer asymmetrischen Spinfunktion:

$$M_s = 0 \Rightarrow \alpha \cdot \beta - \beta \cdot \alpha$$

Man spricht häufig auch von „parallelen“ Spins, obwohl dies nur auf eine Komponente des Vektors, z.B. die z-Komponente, zutrifft. Die folgenden Zeichnungen, die ähnlich auch auf den Folien 74 und 75 abgebildet sind, sollen eine Modellvorstellung illustrieren.

zu a)

Der „Kegel“ nach oben beschreibt die möglichen Spineinstellungen für $M_s = +1$. der nach unten die für $M_s = -1$.

Die beiden Spinvektoren spannen mit der z-Achse zusammen eine Ebene auf. Die Gesamtspinquanzahl ist hier gleich Null und steht senkrecht zur z-Achse (beide Vektoren sind in Phase).

zu b)

Der Gesamtspin ist gleich Null ($S = 0$); die Vektoren zu $m_s = -\frac{1}{2}$ bzw. $m_s = \frac{1}{2}$ sind immer entgegen gerichtet, haben also eine Phasenverschiebung von π .

Aufbauprinzip des PSE

HUNDSche Regeln

Der Einbau von Elektronen in Atome geschieht in einer gewissen Reihenfolge nach bestimmten Regeln:

1. Zuerst werden die niedrigen Energieniveaus besetzt.

2. Das PAULI-Prinzip muss beachtet werden (gleiche Orbitale n , l und m_l) können zwei Elektronen nur dann aufnehmen, wenn sie unterschiedlichen Spin ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) besitzen.
3. Ist das Orbital festgelegt durch n und l , aber m_l ist noch frei wählbar, dann werden zunächst die unterschiedlichen p-Orbitale mit je einem Elektron gleichgerichteten Spins besetzt. Dann wird erst eine Paarung gem. des PAULI-Prinzips erfolgen.

Die ersten zwei Regeln sind recht einfach zu verstehen. Die dritte allerdings erfordert eine plausible Erklärung. Diese soll in zwei Schritten gegeben werden:

I. Gründe für verschiedene m_l :

Besetzt man unterschiedliche Orbitale für unterschiedliche m_l , so erhält man auch eine unterschiedliche Ortsverteilung. Da die abstoßende Energie der Elektronen $V_{A_{bst}} \propto \frac{e^2}{r_{1,2}}$ ist, bewirkt ein größerer Abstand $r_{1,2}$ eine kleinere Abstoßung.

II. Gründe für gleichgerichteten Spin:

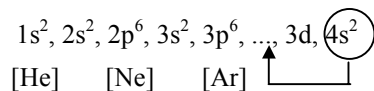
Die Spin-Korrelation ist ein relativistischer Effekt. Die Auswirkung ist, dass sich zwei Elektronen mit gleicher Spineinstellung weiter voneinander entfernen. Dadurch verringert sich die Abstoßungsenergie wie oben diskutiert.

In der folgenden Tabelle sind elektronische Konfigurationen der ersten Elemente aufgeführt.

n	l	m_l	m_s	Elektronenkonf.	Max. Anz. der Elektronen im Orbital	Atom-symbol	Reihenfolge des Elektronenaufbaus	abgeschlossene Schale	
1	0	0	$+\frac{1}{2}$	1s	2	H			
			$-\frac{1}{2}$	1s ²		He	X		
2	0	0	$+\frac{1}{2}$	2s	2	Li			
			$-\frac{1}{2}$	2s ²		Be			
	1	-1	0	$+\frac{1}{2}$	2p ¹	6	B	1	
				$-\frac{1}{2}$	2p ⁴		O	4	
		0	$+\frac{1}{2}$	2p ²	C		2		
			$-\frac{1}{2}$	2p ⁵	F		5		
+1	0	$+\frac{1}{2}$	2p ³	N	3				
		$-\frac{1}{2}$	2p ⁶	Ne	6	X			
3	0	0	...	3s ²	2	Mg			
			...	3p ⁶					
			...	3d ¹⁰ ← Übergangselemente					
				4s					

Tab. IV-3: Aufbauprinzip des PSE. An dieser Übersicht werden die Besetzungsregeln deutlich sichtbar. Bei den Edelgasen hat man eine abgeschlossene "Schale", die ihnen die bekannten Eigenschaften verleiht.

Bis zur vollen 3p-Schale ergeben sich keine Probleme, jedoch beim Auffüllen der 3d-Schale. Das folgende Besetzungsschema würden wir erwarten:



Wie der Pfeil andeuten soll, werden zuerst die $4s^3d^x$ Schalen besetzt. Auf Folie 77 sind die Energiewerte verschiedener Hauptquantenzahlen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl abgebildet. Die Vergrößerung zeigt, dass die 4s-Schale der Elemente Kalium und Calcium niedrigere Energien hat, als die 3d-Schale. Die Regeln sind also strikt befolgt. Diese Kurven können heute durch Näherungsverfahren, die gleich angesprochen werden, berechnet werden. Folie 78 zeigt die Ionisierungsenergien vieler Elemente. Am Beispiel des Heliums wollen wir aktuelle Näherungsverfahren durchsprechen.

Näherungsverfahren

Die Berechnung der Orbitale und Energiewerte sind nur beim Wasserstoffatom mit einem Elektron direkt möglich. Bei komplexeren Systemen ist man auf Näherungen angewiesen. Hier sollen einige Strategien zur Lösung bei Anwesenheit von zwei Elektronen (Helium-Atom) gezeigt werden.

„Nullte“ Näherung für zwei Elektronen:

Der Hamilton-Operator für ein Elektron i sei gegeben durch

$$\hat{h}_0(i) = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \Delta_i - \frac{Z \cdot e^2}{r_i} \quad (\text{Die Konstanten wurden weggelassen, da sie nicht charakteristisch sind})$$

Wie wir schon zuvor durchgeführt haben, stellen wir den Hamilton-Operator für das Helium-Atom (also zwei Elektronen) auf:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2) \left(+ \frac{e^2}{r_{1,2}} \right) && (\text{Der letzte Summand wird vernachlässigt, und wir erhalten eine „nullte“ Ordnung}) \\ &= \hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2) \end{aligned}$$

Die Eigenfunktion ψ_0 nach der Schrödingergleichung ist somit:

$$\hat{H}_0 \psi_0 = E^{(0)} \cdot \psi_0 \quad \text{mit } \psi_0 = \psi(1) \cdot \psi(2)$$

$\psi(1)$ und $\psi(2)$ sind Ein-Elektronen-Eigenfunktionen (=Orbitale). Wir wollen nun die Energie der nullten Näherung berechnen:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \psi_0 &= [\hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2)] \psi(1) \cdot \psi(2) \\ &= \underbrace{[\hat{h}_0(1)\psi(1)]}_{E_1 \cdot \psi(1)} \cdot \psi(2) + \underbrace{[\hat{h}_0(2)\psi(2)]}_{E_2 \cdot \psi(2)} \cdot \psi(1) \\ &= (E_1 + E_2) \cdot \psi_0 \\ \Rightarrow E^{(0)} &= -R_{\text{He}} \cdot h \cdot c \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \end{aligned}$$

Das Ergebnis dieser Rechnung ist eine Ionisationsenergie $I.E. = 54.4 \text{ eV}$. Dieser weicht vom experimentellen Wert ($I.E. = 24.6 \text{ eV}$) um mehr als 100% ab, liegt aber schon in der richtigen Größenordnung.

Störungstheorie

Mit diesem Ansatz berücksichtigen wir erstmals den vernachlässigten Term $e^2/r_{1,2}$; dann wird ψ allerdings keine Eigenfunktion mehr sein. Die Strategie ist, dass wir zunächst ψ_0 benutzen und mit dem Theorem der Mittelwertbildung die Energie in „erster“ Näherung errechnen:

$$E^{(1)} = \langle \hat{H} \rangle = E^{(0)} + \left\langle \frac{e^2}{r_{1,2}} \right\rangle$$

Das erhaltene Ergebnis ist mit $I.E. = 20.4 \text{ eV}$ nur noch um 20% verschieden und daher viel besser. Die Abweichung liegt an der falschen Wellenfunktion $\psi = \psi_0$. Falls eine „bessere“ Funktion als ψ_0 bekannt ist, ist eine genauere Berechnung möglich.

Die nebenstehende Energieskala stellt die Ergebnisse der verschiedenen Näherungsrechnungen vergleichend dar.

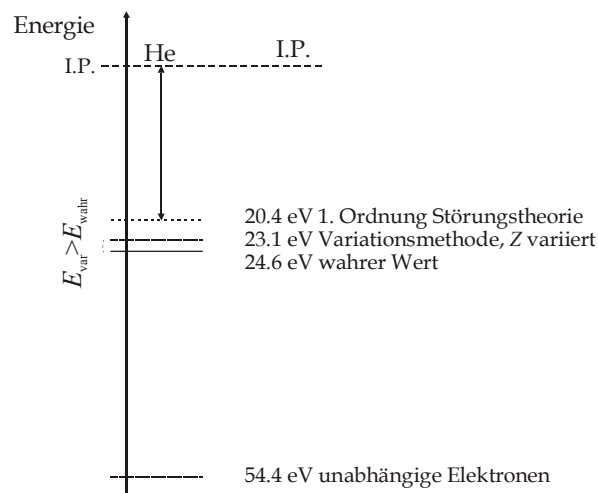


Abb. IV-7: Energiediagramm, das drei verschiedene Näherungsverfahren zur Berechnung der Ionisierungsenergie des Heliums berechnet. Man sieht deutlich, wie groß der Fehler ist, wenn man die beiden Elektronen als voneinander unabhängig ansieht.

Variationsmethode

Sie beruht auf dem Variationstheorem; die Energie kann angenähert berechnet werden durch:

$$E \approx E_{\text{var}} = \langle \hat{H} \rangle \quad \text{mit} \quad E_{\text{var}} = \frac{\iint \chi^* \cdot \hat{H} \chi \cdot d\tau_1 d\tau_2}{\iint \chi^* \cdot \chi \cdot \hat{H} d\tau_1 d\tau_2} \quad \begin{array}{l} \text{hier für Elektron (1)} \\ \text{und (2) des He-} \\ \text{Atoms} \end{array}$$

χ ist eine versuchsweise angesetzte Funktion. Nach dem Theorem gilt immer: $E_{\text{var}} > E_{\text{wahr}}$

Die Strategie ist nun, die Funktion χ so zu variieren, dass E_{var} möglichst klein ist. Es ist natürlich sinnvoll, schon anfangs „sinnvolle“ χ -Funktionen zu „erraten“. Es ist nicht abwegig, ψ_0 als erste Funktion anzusetzen. Denn die zu berechnenden Orbitale werden nicht extrem verschieden von ψ_0 sein. Setzen wir diese Wellenfunktion ein erhalten wir:

$$\chi = \psi_0 = e^{-Z' \frac{r_1}{a_0}} \cdot e^{-Z' \frac{r_2}{a_0}} \quad (\text{für He}(1s)^2)$$

Ziel ist es, Z' (die effektive Kernladungszahl) zu variieren, so dass E_{var} minimal wird. Die Ionisierungsenergie erhält so einen Wert von

$$I.E._{\text{var}} (Z'\text{-Variation}) = 23.1 \text{ eV}$$

Self Consistent Field Methode (SCF)

Diese Methode nach HARTREE und FOCK ermöglicht numerische Lösungen für Atomorbitale zu berechnen. Das Flussdiagramm auf der nächsten Seite zeigt die wichtigsten Schritte auf. Auf Folie 84 ist die radiale Verteilung der Orbitale am Natrium-Atom abgebildet, die mit Hilfe einer SCF-Rechnung erstellt worden ist.

Bahndrehimpuls und magnetisches Moment

Die Bewegung eines elektrischen Teilchens in einem Potentialfeld ist mit der Ausbildung eines magnetischen Feldes verknüpft. Im Folgenden soll die klassische Elektrodynamik mit den Größen aus der Quantenmechanik verglichen und in Beziehung gesetzt werden.

Klassische Elektrodynamik

Sie behandelt umlaufende Ladungen, die gleichbedeutend mit dem elektrischen Strom sind. Die umlaufende Ladung erzeugt ein *magneti-*

ches Moment μ . Unser sich bewegendes Teilchen ist das Elektron, das folgende Größen der Drehbewegung beschrieben wird:

Spin-Drehimpuls (\vec{s}) und Bahndrehimpuls (\vec{l}).

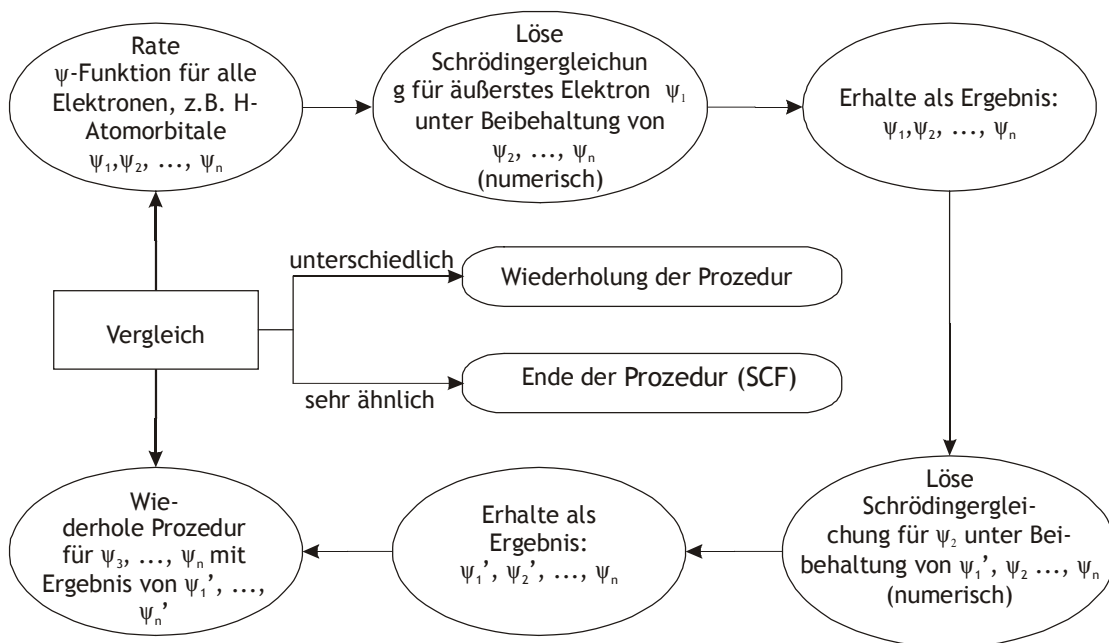


Abb. IV-8: Schematischer Ablauf zur Berechnung von Wellenfunktionen nach der SCF-Methode. Dieses Näherungsverfahren findet häufig Anwendung.

In der klassischen Elektrodynamik ist das magnetische Moment μ gegeben durch:

$$\frac{\vec{\mu}_l}{\mu_B} = -\frac{\vec{l}}{\hbar} \Rightarrow \vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}$$

$\mu_B = \frac{\mu_0 \cdot e \cdot \hbar}{2 \cdot m_e}$ ist das BOHRsche Magneton, die Einheit des magnetischen Moments μ .

Wie man sieht, sind die Vektoren \vec{l} und $\vec{\mu}_l$ entgegengesetzt.

In der Quantenmechanik haben wir hergeleitet, dass vom Drehimpulsvektor \vec{l} nicht alle Komponenten bekannt sind. Wir kennen lediglich die z-Komponente l_z und den Betrag (= die Länge) $|\vec{l}|$. Dementsprechend ist auch die Information über das magnetische Moment beschränkt; von ihm kennen wir

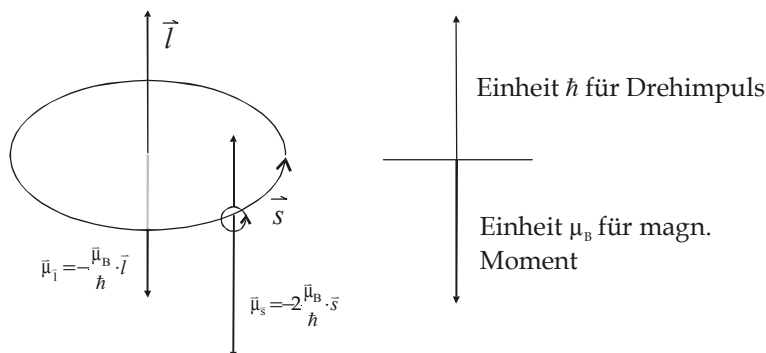
$$\mu_{l_z} = -m_l \cdot \mu_B \text{ und } |\vec{\mu}_l| = \sqrt{l \cdot (l+1)} \cdot \mu_B$$

Analog können wir das magnetische Moment für den gequantelten Spin-Drehimpuls berechnen:

$$\vec{\mu}_s = -2 \cdot \frac{\mu_B}{\hbar} \text{ und } |\vec{\mu}_s| = 2 \cdot \sqrt{s \cdot (s+1)} \cdot \mu_B \quad \text{Wichtig ist hier der Faktor 2}$$

Wir müssen beachten, dass die magnetischen Momente $\vec{\mu}_l$ und $\vec{\mu}_s$ miteinander wechselwirken.

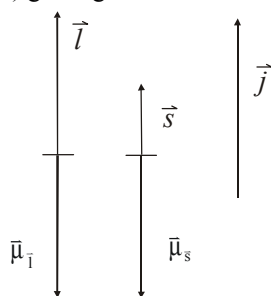
Abb. IV-9 (rechts): Die Rotation der Ladung um den Kern bewirkt ein magnetisches Moment, genauso wie auch die Eigenrotation des Elektrons. Diese Momente sind dem Drehmomentvektor entgegen gerichtet. Die magnetischen Momente kann man mit Kompassnadeln vergleichen; sie beeinflussen sich gegenseitig.



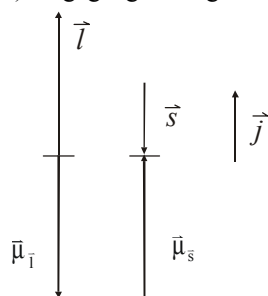
Spin-Bahn-Wechselwirkung

Es gibt nun zwei Möglichkeiten, wie die Drehimpuls (und so auch die magnetischen Momente) zueinander gerichtet sind. Der resultierende Vektor ist hier mit \vec{j} bezeichnet:

a) gleichgerichtet



b) entgegengesetzt gerichtet



Im Fall b) sind die magnetischen Momente (Kompassnadeln) entgegengesetzt gerichtet (wie Spin- und Bahndrehimpuls). Dies ist die energetisch günstigere Situation. Bei der Vektoraddition ist jedoch Vorsicht geboten, denn der Gesamtdrehimpuls j muss gequantelt sein. Es gilt z.B. für

$$l = 1 \text{ und } s = \frac{1}{2} \Rightarrow j = 1\frac{1}{2} \text{ und } j = \frac{1}{2}.$$

Die Länge von j ist wie die von s und l auch gequantelt ($|\vec{j}| = \sqrt{j \cdot (j+1)} \cdot \hbar$). Auf das eben genannte Beispiel bezogen ergeben sich für $l = 1$ und $s = 1/2$ folgende Werte (s.a. Abb. IV-10):

$$|\vec{l}| = \sqrt{2} \cdot \hbar \approx 1.4 \cdot \hbar$$

$$|\vec{s}| = \sqrt{\frac{3}{4}} \cdot \hbar \approx 0.87 \cdot \hbar \Rightarrow |\vec{j}| = \sqrt{3\frac{3}{4}} \cdot \hbar \approx 1.9 \cdot \hbar \text{ und } |\vec{j}| = \sqrt{\frac{3}{4}} \cdot \hbar \approx 0.87 \cdot \hbar$$

Beide Einstellungen haben etwas unterschiedliche Energien. Die Formel, nach der sich diese Energien berechnen lassen, lautet:

$$E_{l,s,j} = \frac{1}{2} \cdot h \cdot c \cdot A \cdot [j \cdot (j+1) - l \cdot (l+1) - s \cdot (s+1)]$$

A ist die Spin-Bahn-Kopplungskonstante; sie ist proportional zur vierten Potenz der Ordnungszahl ($E \propto Z^4$); schwere Atome haben eine große Spinaufspaltung.

Für das s-Elektron ($l = 0$) ist die Energie gleich Null ($E_{l,s,j} = 0$). Für das p-Elektron $l = 1, s = 1/2$ sind zwei Werte möglich, wie das folgende Diagramm darstellt:

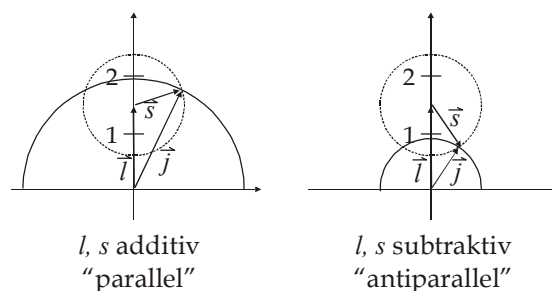
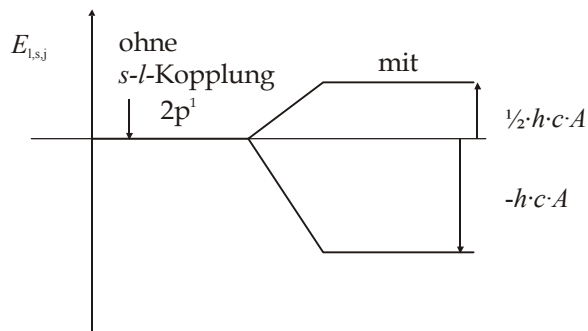


Abb. IV-10: Graphische Darstellung der Vektoren bei parallelem und antiparallelem Spin. \vec{j} und \vec{s} koppeln so (stellen sich so zueinander ein), dass der resultierende Vektor \vec{j} gequantelt ist und $j = l + s, l + s - 1, \dots$. In diesem Fall ist der niedrigste Wert $l - s$.



Kopplung bei mehreren Elektronen

Von mehreren Grenzfällen, die bei der Kopplung auftreten, wollen wir zwei herausgreifen und näher betrachten. Sie unterscheiden sich vor allem durch die Größe der Atome, auf die sie angewendet werden.

a) RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung (L-S-Kopplung)

Diese Art von Kopplung ist bei leichten Atomen wichtig. Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} ist die Summe aus dem Gesamtbahndrehimpuls L und Spindrehimpuls S :

$$\underbrace{\sum \vec{l}_i}_{\vec{L}} + \underbrace{\sum \vec{s}_i}_{\vec{S}} = \vec{J}$$

Folgende Quantenbedingungen müssen eingehalten werden:

$$|\vec{L}| = \sqrt{L \cdot (L + 1)} \cdot \hbar$$

$$L = (l_1 + l_2 + \dots + l_n), (l_1 + l_2 + \dots - 1), \dots; |(l_1 + l_2 + \dots) - l_n| \geq 0$$

$$M_L = L, L - 1, \dots, -L$$

Die Reihe, die man zur Berechnung von koppelnden Impulsen benutzt heißt CLEBSCH-GORDAN-Reihe. Der kleinste nichtnegative Werte ist gleichzeitig auch der letzte. Die Reihe kann analog zur Berechnung des Bahndrehimpuls angewendet werde. Der Spindrehimpuls muss auch quantenmechanische Bedingungen erfüllen:

$$|\vec{S}| = \sqrt{S \cdot (S + 1)} \cdot \hbar$$

$$S = (s_1 + s_2 + \dots + s_n), (s_1 + s_2 + \dots - 1), \dots; |(s_1 + s_2 + \dots) - s_n| \geq 0$$

$$M_S = S, S - 1, \dots, -S$$

Für den Gesamtdrehimpuls erhält man eine einheitliche Länge der Form:

$$|\vec{J}| = \sqrt{J \cdot (J + 1)} \cdot \hbar$$

Die Gesamtquantenzahl J kann mehrere Werte annehmen, abhängig von L und S .

Für $L > S$ gilt $J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S$, so dass J immer einen Werte größer oder gleich Null annimmt ($J \geq 0$). Somit erhält man $(2S + 1)$ verschiedene J -Zustände.

Für $S > L$ gilt $J = S + L, S + L - 1, \dots, S - L$, wobei auch hier J immer einen Werte größer oder gleich Null annimmt. Somit erhält man $(2L + 1)$ verschiedene J -Zustände.

Die magnetische Quantenzahl kann folgende Werte annehmen:

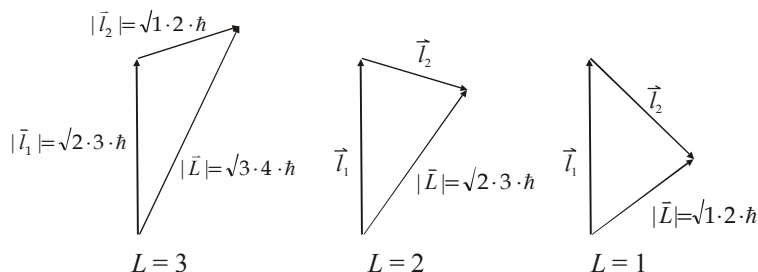
$$M_J = J, J - 1, \dots, -J$$

Es ergeben sich $(2J + 1)$ verschiedene M_J -Zustände, d.h. der Entartungsgrad für eine gegebene Gesamtdrehimpulsquantenzahl J ist $(2J + 1)$. Zudem ist noch die z -Komponente des Vektors bekannt: $J_z = M_J \cdot \hbar$.

Wie zuvor angesprochen, ist bei der Vektoraddition Vorsicht geboten; anhand der Kopplung von Bahndrehimpulsen und Spins kann man dies noch einmal verdeutlichen.

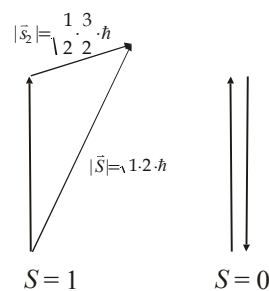
• Kopplung von Bahndrehimpulsen:

Wir betrachten zwei Elektronen; das eine ist ein d-Elektron ($l_1 = 2$), das andere ein p-Elektron ($l_2 = 1$). Die drei möglichen Gesamtdrehimpulsvektoren setzen sich folgendermaßen zusammen:



• Kopplung von Spins:

Beide Elektronen aus obigem Beispiel haben die gleiche Spinquantenzahl, nämlich $s_1 = s_2 = 1/2$. Die Gesamtspinvektoren sind im nebenstehenden Vektordiagramm abgebildet. Die zwei Spins können nicht exakt parallel stehen, aber antiparallel.



b) j-j-Kopplung

Bei schwereren Atomen (z.B. Quecksilber) findet man diese Art der Kopplung. Hier koppeln für jedes *einzelne* Elektron die Spins s_i mit den Bahndrehimpulsen l_i :

$$\vec{l}_i + \vec{s}_i = \vec{j}_i \Rightarrow \sum \vec{j}_i = \vec{J}$$

Interessanterweise ist der Gesamtspin hier *keine gute* Eigenschaft.

Magnetische Momente

Nachdem wir uns die Kopplungen der Impulse angeschaut haben, wenden wir uns jetzt den magnetischen Momenten zu, die für die Spektroskopie entscheidend sind.

Dafür nehmen wir an, L , S und J seien gegeben nach der L - S -Kopplung (es handelt sich also um ein leichtes Atom). Die magnetischen Momente sind (vgl. S. 44):

$$\vec{\mu}_L = -1 \cdot \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{L}; \quad |\vec{\mu}_L| = \sqrt{L \cdot (L+1)} \cdot \mu_B$$

$$\vec{\mu}_S = -2 \cdot \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{S}; \quad |\vec{\mu}_S| = 2 \cdot \sqrt{S \cdot (S+1)} \cdot \mu_B$$

Der Faktor 2 ist genauer 2.002322...

Die Addition der magnetischen Momente muss mit derselben Sorgfalt durchgeführt werden wie zuvor bei den Impulsvektoren. Das magnetische Gesamtmoment $\vec{\mu}$ bildet sich additiv aus den magnetischen Einzelmomenten, wobei die Berücksichtigung der Anomalie des Spins wichtig ist:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$$

Man sieht, dass das magnetische Gesamtmoment $\vec{\mu}$ dem Gesamtdrehimpulsvektor \vec{J} nicht entgegengesetzt gerichtet ist. Die Projektion von $\vec{\mu}$ auf die Verlängerung von \vec{L} ist $\vec{\mu}_j$ und berechnet sich zu

$$\vec{\mu}_j = -g_j \cdot \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{J}$$

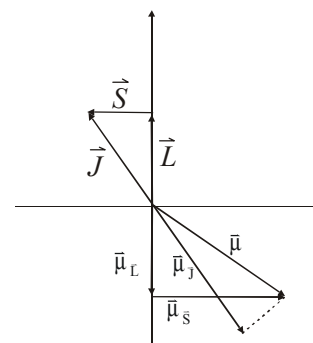


Abb. IV-11: Der Vergleich des magnetischen Moments, das sich aus der Addition der einzelnen Momente $\vec{\mu}_L$ und $\vec{\mu}_S$ zusammensetzt ($\vec{\mu}$) mit dem direkt vom Gesamtdrehimpuls \vec{J} erzeugten ($\vec{\mu}_j$) zeigt, dass gewöhnlich $\vec{\mu} \neq \vec{\mu}_j$ ist.

$$|\bar{\mu}_j| = g_j \cdot \sqrt{J \cdot (J+1)} \cdot \mu_B$$

g_j ist der LANDÉSche g -Faktor; er berücksichtigt die Anomalie des Spins. Sein Wert ist:

$$g_j = 1 + \frac{J \cdot (J+1) + S \cdot (S+1) - L \cdot (L+1)}{2 \cdot J \cdot (J+1)}; \quad 1 \leq g_j \leq 2$$

Folie 86 hat den gleichen Inhalt wie Abb. IV-11 dreidimensional dargestellt. Die Korrektur, die das magnetische Moment $\bar{\mu}_j$ betrifft, ist nicht richtig; die Länge ist dieselbe wie für den Gesamtdrehimpuls \vec{J} .

Doch was besagt der LANDÉSche g -Faktor? Die Grenzfälle $g_j = 1$ und $g_j = 2$ wollen wir hier angeben:

Es ist $g_j = 1$, wenn $S = 0$ und damit $J = L$ ist. Dies beschreibt *Singulettzustände* bei reinem *Bahndrehimpuls*.

Der Fall $g_j = 2$ tritt ein, wenn $L = 0$ ist. Diesmal wird nur der reine *Spindrehimpuls* beschrieben.

Magnetische Eigenschaften

Man kann zwischen Atomen (Molekülen) unterscheiden, die ein permanentes magnetisches Moment haben ($|\bar{\mu}| \neq 0$), und solchen die keines haben ($|\bar{\mu}| = 0$). Im ersten Fall spricht man von *paramagnetischen* Atomen (Molekülen). Sie richten sich im Magnetfeld aus und verstärken dieses. Der zweite Fall wird als *diamagnetisch* bezeichnet. Wir wollen uns drei ausgewählte Beispiele ansehen:

i) Der Gesamtdrehimpuls ist ungleich Null:

$$|\vec{J}| \neq 0 \Rightarrow |\bar{\mu}_j| \neq 0 \quad \Rightarrow \textit{paramagnetisch}$$

ii) Der Gesamtdrehimpuls ist gleich Null:

$$|\vec{J}| = 0$$

Dann müssen wir Fälle unterscheiden:

a) \vec{J} und $\vec{S} = 0$, wodurch $\bar{\mu} = 0$ ist und ein *diamagnetisches* Atom (1S_0 , s.u.) vorliegt.

b) \vec{J} und \vec{S} sind entgegengesetzt und gleich, dann ist $\bar{\mu} \neq 0$ und das Atom ist *paramagnetisch* wegen der *Spinanomalie*-

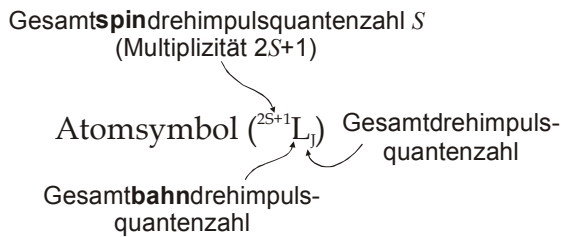
iii) Ist der Spin ungleich Null, dann ist auch des magnetische Moment ungleich Null:

$$\vec{S} \neq 0 \Rightarrow \bar{\mu} \neq 0 \quad \Rightarrow \textit{paramagnetisch}$$

Wir können aus den Beispielen ersehen, dass der Paramagnetismus eine Folge des Bahn- und des Spindrehimpuls ist.

Termsymbole (bei leichten Atomen)

Die quantenmechanischen Eigenschaften eines Atoms (wie Gesamtdrehimpuls und Multiplizität) lassen sich in *Termsymbolen* zusammenfassen. Die Angaben erfolgen anhand von Drehimpulsen. Die Operatoren der Drehimpulse \hat{L} und \hat{S} sind mit dem Hamilton-Operator \hat{H} vertauschbar; sie haben den gleichen Satz von Eigenfunktionen. Das Termsymbol setzt sich wie folgt zusammen:



Wasserstoff und Helium werden im Grundzustand durch die Termsymbole $H(^2S_{1/2})$ und $He(^1S_0)$ beschrieben.

Die Sprachregelung ist im Falle der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl (hier als L dargestellt) wie bei der Orbitalbezeichnung. Für den Spin S gibt man als Bezeichnung Singulett, Dublett, ... an:

$L =$	0	1	2	3	4
Termsymbol	S	P	D	F	G

$S =$	0	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2
Bezeichnung	Singulett	Dublett	Triplet	Quartett	Quintett

Grobe Merkgeln für die Termsymbole der Grundzustände

Am Beispiel des Kohlenstoffatoms mit 6 Elektronen wollen wir einige Merkgeln aufschreiben, die zum Teil auf schon bekannten Regeln beruhen.

1. Nach dem PAULI-Prinzip werden die Orbitale in energetisch günstigster Reihenfolge aufgefüllt:

$$\begin{array}{cccc}
 m_l & +1 & 0 & -1 \\
 & \uparrow & \uparrow & \\
 \uparrow\downarrow & 2s & & 2p \\
 \uparrow\downarrow & 1s & &
 \end{array}$$

2. Die HUNDSche Regel muss beachtet werden: Das Einfüllen von Elektronen erfolgt mit gleichgerichtetem Spin in unterschiedliche m_l -Orbitale; es wird die höchste Multiplizität und niedrigste Energie erreicht. $S=1$ und somit $2S+1=3$; es handelt sich um ein Triplet.

Merke: Die Gesamtspinquantenzahl ist die maximale magnetische Gesamtquantenzahl:

$$S = M_{S,\max} = \left[\sum m_{s,i} \right]_{\max}$$

3. Es werden zunächst unterschiedliche m_l -Orbitale besetzt. Dies geschieht so, dass gilt:

$$L = M_{L,\max} = \left[\sum m_{l,i} \right]_{\max}$$

Demn dann sind die Elektronen am weitesten voneinander entfernt. Beim Kohlenstoffatom ist $L=1$, d.h. es befindet handelt sich um einen 3P -Zustand (Besetzung von $m_l = 1$ und $m_l = 0$).

4. Die Spin- und Bahndrehimpulsvektoren verhalten sich additiv, wobei die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J verschiedene Werte (beim C-Atom: drei) annehmen kann:

$$\vec{S} + \vec{L} = \vec{J} \quad \text{mit } J = S + L, S + L - 1, S - L = 2, 1, 0$$

Das Termsymbol hat nun folgendes Aussehen: $C(^3P_{2,1,0})$

5. Es gilt folgende energetische Reihenfolge für verschiedene J :
- Bei (Teil)Schalen, die *weniger* als halbvoll sind, ist J_{\min} energetisch am tiefsten.
 - Bei (Teil)Schalen, die *mehr* als halbvoll sind, ist J_{\max} energetisch am tiefsten.

Der Grund dafür ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Für das C-Atom ist die 2p-(Teil)Schale demnach der niedrigste Zustand; für sie lautet das Termsymbol $C(^3P_0)$.

In unten stehender Tabelle sind die Termsymbole der $(2p)^x$ -Besetzung der Atome von Bor bis Neon aufgeführt.

Atom	m_l			L	Grundzustand
	+1	0	-1		
B	↑			1	$^2P_{\frac{1}{2}}$
C	↑	↑		1	3P_0
O	↑	↑	↑	0	$^4S_{\frac{3}{2}}$
N	↑↓	↑	↑	1	3P_2
F	↑↓	↑↓	↑	1	$^2P_{\frac{3}{2}}$
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	0	1S_0 diamagnetisch

Vorsicht: Eigentlich müssen die Linearkombinationen für die verschiedenen Möglichkeiten der Verteilungen benutzt werden!

- Volle Schalen tragen weder zum Spin- noch Bahndrehimpuls bei.
- Elektronisch angeregten Zuständen sind auch Termsymbole zugeordnet.

Auswahlregeln für Strahlungsübergänge

Für den Übergang zwischen zwei Energietermen (Energieniveaus) gelten gewisse Auswahlregeln (s. auch S. 31). Die Auswirkungen erkennt man an der entstehenden elektrischen Dipolstrahlung bzw. der Absorption von Strahlung.

- Der Übergang von n_i zu n_f ($=\Delta n$) ist beliebig.
- Die Änderung der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl darf sein: $\Delta L = 0, \pm 1$. $\Delta L = 0$ ist jedoch verboten, wenn nur ein Elektron übergeht.
- Die Änderung der magnetischen Gesamtquantenzahl darf ebenfalls nur $\Delta M_L = 0, \pm 1$ sein.
- Der Gesamtspin darf sich nicht ändern: $\Delta S = 0$; es gibt keinen Wechsel der Spinmultiplizität (gilt streng genommen nur für L - S -Kopplung).
- Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl darf sich so ändern, dass $\Delta J = 0, \pm 1$. Aber der Übergang $J = 0 \leftrightarrow J = 0$ ist verboten.

Die Auswahlregeln werden oft anhand von Symmetriebetrachtungen abgeleitet. Nur der Übergang von geraden Wellenfunktionen in ungerade (und umgekehrt) ist erlaubt; die Übergänge gerade \leftrightarrow gerade und ungerade \leftrightarrow ungerade sind verboten.

Zur Begründung greifen wir auf die reelle Darstellung der Wellenfunktionen in einem Koordinatensystem zurück. Eine Wellenfunktion ist genau dann *gerade*, wenn $\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z)$ und *ungerade*, wenn $\psi(x, y, z) = -\psi(-x, -y, -z)$. Spiegelt man die Wellenfunktion $\psi(x, y, z)$ am Koordinatensprung (Ersetzen von x, y, z durch $-x, -y, -z$), so

nimmt eine *gerade* Funktion *dieselben Funktionswerte* an, während eine *ungerade* die gleichen Werte nur *mit negativem Vorzeichen* annimmt. Zur Erinnerung kann auf Seite 31 der mathematische Hintergrund für den Übergang elektrischer Dipolstrahlung nachgelesen werden (s.a. Folie 88). Hier soll die eben erwähnte Spiegelung bezüglich des Koordinatenursprungs untersucht werden.

Es gilt:

Koordinaten: x, y, z einer ungeraden Funktion

Orbital ψ -Funktionen (H-Atom): $l = 0, 1, 2, 3, 4$ } z.B. $\psi(1s) = g$
 s, p, d, f, g }
 $\psi = g, u, g, u, g$ }

Ferner gilt:

$$\left. \begin{array}{l} g \cdot u = u \\ u \cdot u \\ g \cdot g \end{array} \right\} = g$$

Beispiele:

$$\langle \mu_x \rangle = e \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \psi(1s)_i^* \cdot x_u \cdot \psi(2s)_g dx = 0 \quad \text{Integral über ungerade Funktion} = 0$$

$$\langle \mu_x \rangle = e \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \psi(1s)_i^* \cdot x_u \cdot \psi(2p)_u dx \neq 0 \quad \text{Integral über gerade Funktion} \neq 0$$

An dieser Stelle sei noch einmal auf das Termschema des Heliums (Seite 38, Folie 89) hingewiesen.

Metastabile Zustände können nicht durch elektrische Dipolstrahlung in untere Zustände übergehen. Sie können ihre Energie auf andere Systeme (Atome und Moleküle) übertragen. Ihre mittlere Lebensdauer ist verhältnismäßig groß, da ihre Übergänge zum Grundzustand in gewissen Näherungsstufen verboten sind. Beispiel: Das He-Atom im ersten angeregten Zustand (2^3S ; „Ortho-Helium“); der Übergang zum Grundzustand ist hier Spin-verboden. Metastabile Zustände bei Kernen nennt man auch Kernisomere.

V. Einführung in die Molekülstruktur

Wie wir schon bei den Mehrelektronenatomen gesehen haben, lässt sich die Schrödingergleichung nicht geschlossen lösen. Dem neuen Problem nähern wir uns über ein

Einfaches Beispiel: Das H_2^+

Das Molekül(ion) stellt ein Drei-Teilchen-Problem dar (zwei Protonen und ein Elektron). Für die Lösung der Schrödingergleichung wollen wir zunächst einige

Näherungen einführen

1. Näherung: Separation der Translationsbewegung von der inneren Bewegung
2. Näherung (BORN-OPPENHEIMER-Näherung): Die Kernbewegung wird von der Elektronenbewegung separiert. Das Argument für ein solches Vorgehen ist, dass die Kerne schwer und damit behäbig, also langsam in ihrer Bewegung sind. Die Elektronen hingegen sind leicht und somit flott und schnell in ihrer Bewegung. Während sich die Elektronenverteilung ändert, scheinen die Kerne still zu stehen. Wir bedienen uns deswegen folgenden Modells:

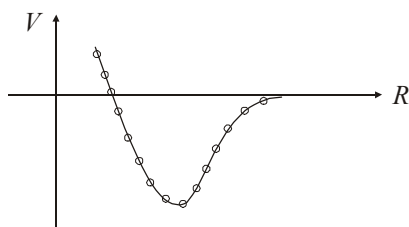
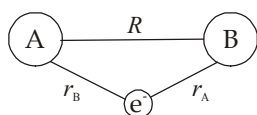


Abb. V-1: Normaler Verlauf einer Potentialkurve in Abhängigkeit vom Abstand. Die Kreise sollen Rechenwerte für feste Werte von R darstellen.

Wir halten den Abstand R der Kerne (A und B) konstant und lösen die Schrödingergleichung. Danach führen wir Berechnungen für verschiedene Abstände R durch. Für bindende Orbitale bekommt man dann Ergebnisse etwa wie in Abb. V-1.

Die potentielle Energie, die wir in die Schrödingergleichung einsetzen müssen, erhalten wir durch die COULOMB-Wechselwirkung:

$$V = -\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right)$$

Die zu lösende Differentialgleichung nimmt dann die Form

$$-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \nabla^2 \psi = V \cdot \psi = E \cdot \psi$$

an, die exakt lösbar ist. Wir erhalten so die Energieeigenwerte. Die Gesamtenergie des H_2^+ berechnet sich dann aus

$$\begin{aligned} \text{Energieeigenwerte} + \underbrace{\text{Kernabstoßung}}_{(+ E_{\text{trans}})} \\ = + \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \left(\frac{1}{R} \right) \end{aligned}$$

Allerdings ist die exakte Lösung nicht leicht. Bei zwei Elektronen und mehr ist sie überhaupt nicht durchführbar. Deshalb gibt es Näherungsmethoden für Molekülorbitale (MOs) und die Energien.

Konzeptentwicklung zum Näherungsverfahren

Es erweist sich immer wieder als nützlich, zuerst *Grenzfälle* zu betrachten. Wir nehmen also an, dass sich das Elektron ganz nahe beim Kern A aufhalte; die potentielle Energie ist dann näherungsweise

$$V \approx -\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} \right)$$

Die Schrödingergleichung lässt sich wie beim H-Atom (auch nur ein Kern A) lösen. Als Ergebnis erhält man ein Orbital $\psi(1s_A)$. Analog kann man den Grenzfall betrachten, dass sich das Elektron nahe bei Kern B aufhält. Man erhält dann ein Orbital $\psi(1s_B)$. Die Grenzfälle wollen wir weiter nutzen für die

- Näherung: Man bildet ein MO durch Linearkombination beider Grenzfälle, d.h. durch Linearkombination von Atomorbitalen (AOs). Deshalb heißt dieses Verfahren auch LCAO-Methode (*linear combination of atomic orbitals*).

Der Einfachheit halber verzichten wir auf die Normierung:

$$\psi = \psi(1s_A) + \psi(1s_B)$$

Dieses LCAO-AO bestimmt ganz grob die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im H_2^+ -Molekül. Diese ist dann gegeben durch:

$$\psi \cdot \psi^* = (1s_A + 1s_B)^2 = (1s_A)^2 + (1s_B)^2 + 2 \cdot (1s_A) \cdot (1s_B)$$

Die Linearkombination setzt sich aus drei Teilbeträgen zusammen:

$(1s_A)^2$: Anteil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an A

$(1s_B)^2$: Anteil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an B

$2 \cdot (1s_A) \cdot (1s_B)$: zusammengesetzter Beitrag zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen

Die einzelnen Orbitale sind hierbei gegeben über

$$1s_i = \psi_{1s}(r_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot a_0^3}} \cdot e^{-r_i/a_0}$$

Auf Folie 91 ist die Kombination in verschiedenen Ansichten als Diagramm dargestellt.

Die chemische Bindung

Nun können wir anfangen, qualitative Begründungen für die (Stärke der) chemische Bindung aufzustellen:

- Das Elektron wechselwirkt mit mehreren Kernen (in unserem Beispiel zwei), wodurch es seine potentielle Energie erniedrigt.
- Das Elektron hat mehr Platz zur Ausbreitung zur Verfügung. Nach HEISENBERG ist damit der Impuls und die kinetische Energie geringer.
- Wenn sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen erhöht, schrumpfen die Orbitale etwas, was bedeutet, dass die Elektronen näher am Kern sind. Die potentielle Energie sinkt und der Raum wird kleiner, wodurch die kinetische Energie zunimmt.

Die Gesamtenergie als Summe aus potentieller und kinetischer Energie ist auf Folie 93 abgebildet. Es ist deutlich ein Minimum zu erkennen, bevor die pot. Energie (Abstoßung) und die Gesamtenergie stark zunimmt.

Bindende und antibindende Orbitale

Ein *bindendes Orbital* ist gegeben durch

$$\psi = \psi(1s_A) + \psi(1s_B)$$

und entspricht einem σ -Molekülorbital. Dieses weist die folgenden Eigenschaften auf:

- Es ist nicht mehr rotationssymmetrisch wie das s-Orbital des H-Atoms, sondern *zylindersymmetrisch* entlang der Kern-Kern-Verbindungsline.
- Es liegt eine Anhäufung von Elektronenanwesenheit zwischen den Kernen vor.

Im Unterschied dazu ist das *antibindende Orbital* die *Differenz* der AOs:

$$\psi = \psi(1s_A) - \psi(1s_B)$$

Dies entspricht einem σ^* -MO. Wenn wir die Aufenthaltswahrscheinlichkeit betrachten, so ergibt sich:

$$(\sigma^*)^2 = (1s_A - 1s_B)^2 = (1s_A)^2 + (1s_B)^2 - 2 \cdot (1s_A) \cdot (1s_B)$$

Das gemischte Glied ist ein Maß für die Verringerung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen; es handelt sich wellenmechanisch gesehen um *destruktive Interferenz*.

Das antibindende Orbital hat zusammengefasst folgende Eigenschaften:

- Es ist ebenfalls *zylindersymmetrisch*.
- Aus dem Verlust von Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen resultiert eine Kernabstoßung.
- Die direkte Folge ist die dissoziative, antibindende Eigenschaft.

Die Folien 94 und 95 zeigen ähnlich wie Folie 93 die grafische Darstellung der Wellenfunktionen des antibindenden (und bindenden) Orbitals.

Abbildung 6.7 b) auf Folie 95 zeigt deutlich, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im antibindenden Orbital zwischen den Kernen deutlich geringer ist als im entsprechenden bindenden Orbital (6.7 a)). Die Wahrscheinlichkeit ist dafür größer, das Elektron außerhalb der Verbindungslinie anzutreffen. Das Diagramm auf Folie 95 zeigt nochmals die Energie des H_2^+ -Moleküls in Abhängigkeit vom Abstand der beiden Kerne.

MOs zweiatomiger Moleküle

Wir untersuchen jetzt das Aufbauprinzip der MOs für Grundzustände. Dabei gehen wir wie folgt vor:

1. Wir bilden die Linearkombination mit Hilfe von AOs (LCAO)
2. Die MOs werden entsprechend den bekannten Regeln nach Energie und PAULI-Prinzip aufgefüllt.
3. Bei Entartung der MOs, d.h. energetisch gleicher aber örtlich verschiedener MOs, müssen zunächst die unterschiedlichen MOs aufgefüllt werden.
4. Unterschiedliche MOs werden mit gleichgerichteten Spin aufgefüllt.

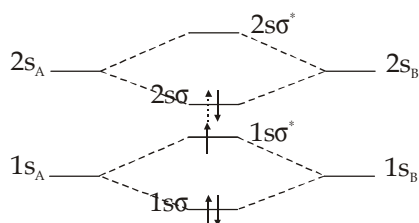


Abb. V-2: Energiediagramm des angeregten He_2^+ . Im $2s\sigma$ -MO ist entweder ein Elektron mit parallelem Spin (gestrichelt) oder antiparallelem Spin (durchgezogen) untergebracht. Im ersten Fall erhalten wir den Triplett-Zustand, im zweiten den Singulett-Zustand.

Die Energiediagramme auf Folie 97 zeigen ein einfaches Beispiel (H_2 -Molekül).

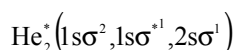
Die Wirkung der antibindenden Orbitale kommt zur Geltung, wenn wir ein Molekül He_2 betrachten. Dieses besitzt vier Elektronen, von denen zwei in antibindenden und zwei in bindenden Orbitalen untergebracht werden müssen. Ein Maß für die Stabilität ist die *Bindungsordnung*. Sie kann berechnet werden über

$$b = \frac{1}{2} \cdot (n - n^*)$$

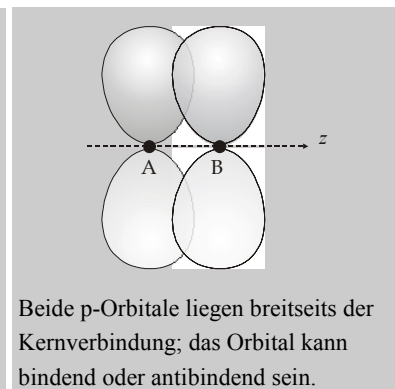
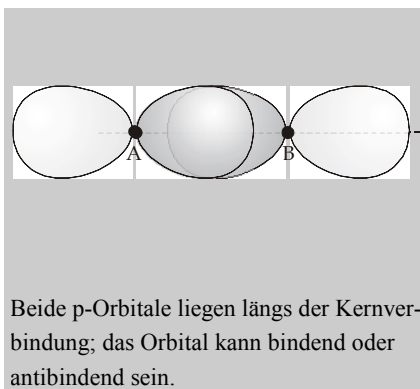
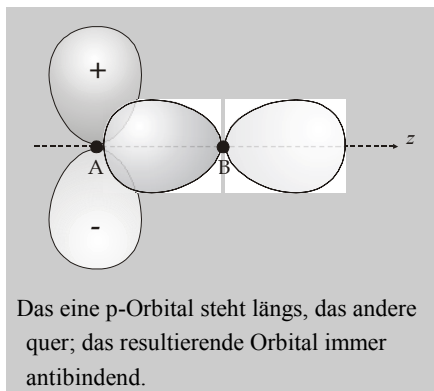
n ist die Anzahl der Elektronen in bindenden Orbitalen, n^* die der Elektronen in antibindenden Orbitalen. Die Bindungsordnung im He_2 -Molekül ist damit

$$b(He_2) = 0$$

und das Molekül somit nicht stabil (vgl. Folie 98). anders sieht es im angeregten Zustand aus; jetzt kann ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) in das niedrigste unbesetzte MO (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) übergehen. Die Elektronenbesetzung sieht also folgendermaßen aus (siehe Abb. V-2):



Die Kombination von 2p-Orbitalen erfordert etwas mehr Überlegung. Durch die zweifache Entartung (sie können in x - oder y -Richtung zeigen) können die Orbitale zueinander unterschiedlich gerichtet sein:



Die Kombination von zwei p-Orbitalen liefert Molekülorbitale, deren energetische Reihenfolge auf den Folien 103 bzw. 102 dargestellt ist.

Aber nicht nur können s-Orbitale mit s-Orbitalen oder p-Orbitale mit p-Orbitalen überlappen. Es gibt auch die sog. s-p-Überlappung (Folie 104). Für all diese Kombinationen ist das Überlappungsintegral definiert:

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_A \cdot \psi_B \, d\tau$$

ψ_A und ψ_B sind die Eigenfunktionen am Kern A und B.

Termsymbole für zweiatomige Moleküle

Wie auch bei Atomen gibt es für zweiatomig Moleküle abkürzende Termsymbole. Sie setzen sich auch ähnlich zusammen:

1. Die *Multiplizität* ist wie bei Atomen $2S + 1$ (s.a. Folie 102).

Für Stickstoff (N_2) gilt: $S = 0 \Rightarrow 2S + 1 = 1$; es handelt sich um den Singulett-Zustand.

Für Sauerstoff (O_2) gilt: $S = 1 \Rightarrow 2S + 1 = 3$; es handelt sich um den Triplett-Zustand.

2. Durch die Kernverbindungsline geprägt hat das Molekül *Zylindersymmetrie*. Jetzt hat nicht mehr der Bahndrehimpuls l_i des Elektrons e_i^- die wesentliche Bedeutung, sondern seine Komponente λ_i in z-Richtung (Kernverbindungsline). λ_i ist gequantelt mit der Einheit \hbar . Die Bezeichnung der Molekülorbitale erfolgt analog der der AOs (nur mit griechischen Buchstaben):

$$|\lambda| = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$$

Die *Gesamtbahndrehimpulskomponente* in Kernverbindungsrichtung ist die Summe aus allen λ :

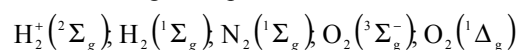
$$\Lambda = \sum \lambda_i$$

Λ wird mit großen griechischen Buchstaben bezeichnet:

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$$

Hier nun einige Beispiele:



Die Indizes g und + bzw. - werden noch besprochen.

Ein Termsymbol hat die allgemeine Form

$$\text{Molekülbezeichnung}(\text{Buchstabe}^{2S+1}\Lambda_{g \text{ oder } u}^+ \text{ oder } -)$$

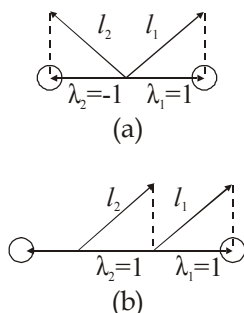


Abb. V-3: Modell zur Veranschaulichung der beiden Sauerstoff-Termschemata.

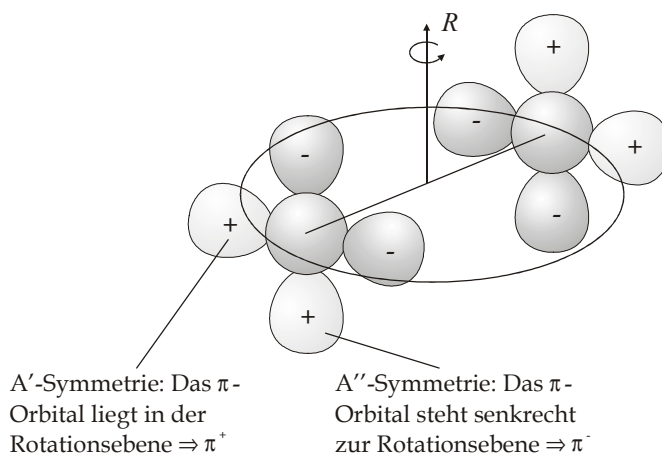
(g und u gelten nur bei homonuklearen Molekülen)

Für O₂ kann man folgende grobe Darstellung als Erklärung heranziehen (nur anschaulich; theoretisch nicht ganz sauber):

O₂(³Σ_g⁻): Die Komponenten λ₁ und λ₂ sind entgegengesetzt und gleich lang (Abb. V-3 a). Dadurch ist ihre Summe Λ = 0. Im Fall O₂(¹Δ_g) zeigen beide in die gleiche Richtung und addieren sich somit zu Λ = 2 (Abb. V-3 b). Dieses Kernisomer ist metastabil.

Die π²-Konfiguration

Im Folgenden soll die π²-Konfiguration am Beispiels des Sauerstoffs vertiefend erläutert werden. Sauerstoff hat die Konfiguration O₂[N₂](π_g^{*}(2p))²; die Molekülorbitale sind in Abb. V-5 dargestellt. Man erkennt jeweils zwei entartete π-Orbitale (λ = ±1) mit A'- und A''-Symmetrie (vgl. Abb. V-3 und Abb. V-4).



A'-Symmetrie: Das π-Orbital liegt in der Rotationssebene ⇒ π⁺

A''-Symmetrie: Das π-Orbital steht senkrecht zur Rotationssebene ⇒ π⁻

Abb. V-4: Symmetrieeigenschaften aufgrund von Rotation.

Es gibt nun mehrere Möglichkeiten, die beiden Elektronen der π-Orbitale zu kombinieren:

1. Elektron	2. Elektron
π ⁺	π ⁺
π ⁻	π ⁻
π ⁺	π ⁻
π ⁻	π ⁺

In den letzten beiden Fällen muss aufgrund der Nichtunterscheidbarkeit der beiden Elektronen eine Linearkombination durchgeführt werden. Nach PAULI gilt daher:

π ⁺ · π ⁺ (s)	αβ - βα(a)	¹ Δ _g (Λ-Verdopplung)
π ⁻ · π ⁻ (s)	· αβ - βα(a)	
π ⁺ · π ⁻ + π ⁻ · π ⁺ (s)	· αβ - βα(a)	¹ Σ _g ⁺
π ⁺ · π ⁻ - π ⁻ · π ⁺ (a)	· αβ + βα(s)	³ Σ _g ⁻
örtl. Wellenfunktion	Spin	

Auf Folie 110 ist die Symmetrieoperation bildlich dargestellt.

Symmetrieeigenschaften

Es gilt bei zweiatomigen Molekülen noch verschiedene Symmetrieeigenschaften zu beachten. Da gibt es zum Einen das Verhalten bei *Inver-*

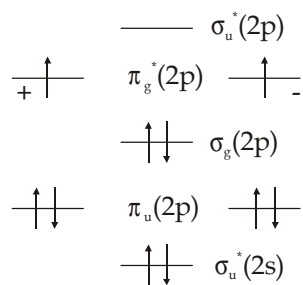


Abb. V-5: MO-Schema für Sauerstoff.

tion: Die Eigenschaften gerade (g) und ungerade (u) haben wir bereits vorher kennen gelernt. Eine Wellenfunktion ist dann gerade, wenn sich ψ^{MO} nicht ändert und ungerade, wenn sie sich ändert. Beispiele: $\sigma_g, \sigma_u^*, \pi_u, \pi_g^*$. Abgeschlossene Schalen sind immer gerade. Diese Eigenschaften spielen bei den Auswahlregeln für homonukleare Moleküle eine wichtige Rolle.

Die andere zu berücksichtigende Symmetrie ist bezüglich der *Spiegelung an einer Ebene durch die Kernverbindungsline*. Nehmen wir als Beispiel ein π -Orbital des O_2 : Das antibindende π_x^* ändert sein Vorzeichen und wird deshalb mit $-$ bezeichnet. Das ebenfalls antibindende π_y^* ändert sein Vorzeichen nicht und erhält ein $+$. Bei Multiplikation gilt:

$(-)\cdot(+)\rightarrow(-)$ (vgl. Folien 106 und 107).

Eine weitere einfache Einteilung der Elektronenzustände bekommt man durch Zuweisung von Buchstaben. Hier wird ‚X‘ immer für den Grundzustand benutzt. Energetisch höhere Zustände werden nach dem Alphabet ‚A‘, ‚B‘ ... eingereiht. Die Zustände, die eine andere Multiplizität als der Grundzustand haben, bekommen kleine Buchstaben ‚a‘, ‚b‘, ... zugewiesen. Beispiele $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-), \text{O}_2(a^1\Delta_g)$.

Spektroskopie

Auswahlregeln für elektronische Übergänge

Natürlich können auch Moleküle durch Anregung ihre Elektronen in höhere Orbitale anregen. Dabei gelten ähnliche Auswahlregeln wie wir sie schon bei Atomen besprochen hatten.

Der Erwartungswert des Übergangs-Dipolmoments ist definiert über

$$\langle \hat{\mu}_{fi} \rangle = \int \psi_f^* \cdot \hat{\mu} \cdot \psi_i \, d\tau = -e \int \psi_f^* \cdot \vec{r} \cdot \psi_i \, d\tau$$

Die Strahlungsintensität I ist proportional zum Quadrat des Erwartungswerts:

$$I \propto |\mu_{fi}|^2$$

Im Falle der elektrischen Dipolstrahlung gelten für Ein-Photonenübergänge folgende Einschränkungen:

- Die Änderung der Gesamtbahndrehimpulskomponente in Kernverbindungsachse darf nur $\Delta\Lambda = 0; \pm 1$ sein.
- Der Gesamtbahndrehimpuls darf sich nicht ändern: $\Delta S = 0$.
- Es kann nur eine ungerade Wellenfunktion in eine gerade übergehen und umgekehrt: $u \leftrightarrow g$. Bei homonuklearen Molekülen sind Übergänge in Wellenfunktionen mit gleicher Symmetrie verboten: $u \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g$.
- Betrachtet man die Wellenfunktionen bezüglich ihrer Spiegelsymmetrie, so gelten die Beschränkungen: $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ und $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$, aber $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$.

Auswahlregeln für die Kernbewegung

Allgemein gilt:

- Für die Rotation muss untersucht werden, ob der Erwartungswert des Dipolmoments ungleich Null ist:

$$\langle \mu_{fi} \rangle \neq 0$$

Für *Rotationsübergänge* ist das Übergangsmoment gleich Null, es sei denn, das Molekül besitzt ein *permanentes elektrisches Dipol-*

moment; dann handelt es sich um ein *polares Molekül*. Folie 112 gibt eine bildliche Erläuterung.

- Für die Schwingung muss ebenfalls das Übergangsdipolmoment untersucht werden. Bei *Schwingungsübergängen* ist es gleich Null, es sei denn, das *elektrische Dipolmoment ändert sich* während der Schwingung. Dieser Sachverhalt ist auf Folie 113 dargestellt.

Zusätzlich unterscheidet man zwischen aktiven und inaktiven Schwingungsmodi. *Alle homonuklearen zweiatomigen Moleküle* (wie H_2 , N_2 , O_2) sind *schwingungs- und rotationsspektroskopisch inaktiv*.

Reines Rotationspektrum

Wir untersuchen ein Molekül z.B. im elektronischen und Schwingungs-Grundzustand:

$$X^1\Sigma, v = 0$$

Früher haben wir die Bahndrehimpulsquantenzahl l benutzt; sie konnte Werte $l = 0, 1, 2, \dots$ annehmen und wurde zusätzlich über $l_z = m_l \cdot \hbar = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ charakterisiert. Die Länge des Vektors ist durch $|\vec{l}| = \sqrt{l \cdot (l+1)} \cdot \hbar$ und die Rotationsenergie(niveaus) durch $E_l = l \cdot (l+1) \cdot \frac{\hbar^2}{2 \cdot I}$ gegeben. Der Grad der Entartung ist $(2 \cdot l + 1)$.

Nun betrachten wir die Kernrotation; zunächst am Modell eines *starren Rotators*. Seine Rotationsenergie ist klassisch definiert als

$$E = \frac{1}{2} I_{xx} \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_{yy} \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_{zz} \omega_z^2 \quad \text{Gl. 1}$$

Die Variablen haben folgende Bedeutungen:

$$\begin{array}{ll} \omega_{x,y,z} & \text{Winkelgeschwindigkeit um } x\text{-, } y\text{-, } z\text{-Achse} \\ I_{xx} = \sum_i m_i x_i^2 & \text{Trägheitsmomentkomponente; } x_i \text{ ist die } x\text{-} \\ & \text{Koordinate der Atommasse } m_i \text{ im Massenschwer-} \\ & \text{punktsystem.} \end{array}$$

Der klassische Drehimpuls ist $J_x = I_{xx} \cdot \omega_x$, weshalb wir Gleichung 1 auch schreiben können als

$$E = \frac{J_x^2}{2I_{xx}} + \frac{J_y^2}{2I_{yy}} + \frac{J_z^2}{2I_{zz}} \quad \text{Gl. 2}$$

Folie 114 zeigt eine anschauliche Darstellung der Abhängigkeit des Trägheitsmoments vom Radius, und auf Folie 115 sind von den wichtigsten Rotoren die Formeln der Trägheitsmomente angegeben. Darauf gehen wir im Folgenden ein.

Behandlung unterschiedlicher Rotatoren

- Sphärischer Rotator (kugelsymmetrischer Kreisel)

Bei diesem Gebilde sind die Trägheitsmomente aller Achsen gleich, also

$$I_{xx} = I_{yy} = I_{zz} = I$$

Somit erhalten wir für Gleichung 2 folgenden Ausdruck:

$$E = \frac{1}{2I} (J_x^2 + J_y^2 + J_z^2) = \frac{J^2}{2I}$$

Er entspricht dem, was wir aus der klassischen Mechanik gewöhnt sind. Da wir uns jedoch mit sehr kleinen Rotatoren beschäftigen, gilt es, quantenmechanische Bedingungen einzuführen. Wir ersetzen des-

halb das klassische Drehmoment J_{kl} durch $\sqrt{J \cdot (J+1)} \cdot \hbar$, wie wir es zuvor beim Atom mit l durchgeführt haben. Die diskreten Energieniveaus können nun Werte zwischen

$$E_J = J \cdot (J+1) \cdot \frac{\hbar^2}{2I} \quad (\text{mit } J = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad \text{Gl. 3}$$

annehmen. Gewöhnlich wählt man eine praktische Abkürzung:

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

Bei B handelt es sich um die *Rotationskonstante*; sie ist in Datensammlungen aufgeführt und in der Einheit cm^{-1} angegeben. Sie liegt meist in der Größenordnung einiger cm^{-1} . Mit ihr erhält Gleichung 3 diese Gestalt:

$$E_J = h \cdot c \cdot B \cdot J \cdot (J+1) \quad \text{mit } B = \frac{\hbar}{4\pi \cdot c \cdot I}$$

Die Energieunterschiede zwischen zwei benachbarten Rotationsenergieniveaus J und $J-1$ sind demnach gegeben durch

$$\Delta E = E_J - E_{J-1} = 2 \cdot h \cdot c \cdot B \cdot J \quad \text{oder}$$

$$\frac{\Delta E}{h \cdot c} = \tilde{\nu}_J - \tilde{\nu}_{J-1} = 2 \cdot B \cdot J$$

$\tilde{\nu}_J$ und $\tilde{\nu}_{J-1}$ sind die *Wellenzahlen* (in der Einheit cm^{-1}), die aus dem spektroskopischen Übungen bereits bekannt sein dürften.

Fazit: ΔE ist eine Funktion von J ; mit höheren J , also schnellerer Rotation, werden auch die Energieabstände immer größer. Zudem ist ΔE proportional zur Rotationskonstanten B und umgekehrt proportional zum Trägheitsmoment I . Zusammenfassend heißt das:

$$\Delta E = f(J) = f(B) = f\left(\frac{1}{I}\right)$$

- Symmetrischer Rotator (symmetrischer Kreisel)

Er besitzt zwei gleiche Trägheitsmomente, aber ein weiteres, davon unterschiedliches:

$$I_{xx} = I_{yy} \neq I_{zz}$$

Moleküle, die solche Eigenschaften aufweisen sind beispielsweise CH_3Cl , NH_3 und C_6H_6 . Wir wollen die unterschiedlichen Trägheitsmomente (verabredungsgemäß) wie folgt festlegen und benennen:

1. parallel zur Molekülachse:

$$I_{zz} = I_{\parallel}$$

2. senkrecht zur Molekülachse:

$$I_{xx} = I_{yy} = I_{\perp}$$

Aufgrund dieser Trennung können zwei Fälle der Molekülgestalt unterschieden werden:

Für $I_{\parallel} > I_{\perp}$ ist der Rotor *oblate* (abgeflacht),

für $I_{\parallel} < I_{\perp}$ ist der Rotor *prolate* (länglich).

Auch hier betrachten wir zu Beginn die klassische Energie. Sie ist gegeben durch:

$$E = \frac{1}{2 \cdot I_{\perp}} \cdot (J_x^2 + J_y^2) + \frac{1}{2 \cdot I_{\parallel}} \cdot J_z^2 \quad \left| \pm \frac{J_z^2}{2 \cdot I_{\perp}} \text{ und } J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \right.$$

$$\Leftrightarrow E = \frac{1}{2 \cdot I_{\perp}} \cdot J^2 + \left(\frac{1}{2 \cdot I_{\parallel}} - \frac{1}{2 \cdot I_{\perp}} \right) \cdot J_z^2$$

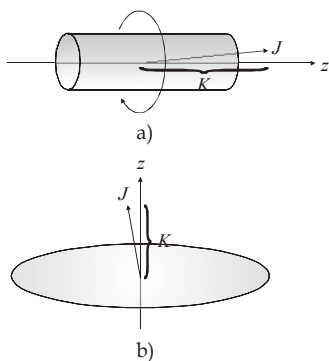


Abb. V-6: Rotation um Molekülachse. A) prolates, b) oblates Molekül.

Dieses Ergebnis müssen wir auf die Quantenmechanik übertragen:

$$J_{kl.}^2 \rightarrow J \cdot (J+1) \cdot \hbar^2 \text{ und } J_{kl.z}^2 = K^2 \cdot \hbar^2 \quad (K \text{ war früher } m_l \text{ und } l_z^2 = m_l^2 \cdot \hbar^2)$$

K ist die *Rotationsquantenzahl* für die Komponente des Drehimpulses in Molekülachsenrichtung. Da $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ kann K $(2J+1)$ Werte annehmen: $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$. Im vorigen Fall des kugelsymmetrischen Kreisels hatten wir eine Konstante B eingeführt; zur Beschreibung des symmetrischen Rotators benötigen wir eine zweite (A), die das zweite Trägheitsmoment berücksichtigt. Wir definieren:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi \cdot c \cdot I_{\perp}} \text{ und } A = \frac{\hbar}{4\pi \cdot c \cdot I_{\parallel}}$$

Somit lässt sich folgender Ausdruck für die Energieniveaus schreiben:

$$\frac{E_{J,K}}{h \cdot c} = B \cdot J \cdot (J+1) + (A-B) \cdot K^2 \quad \text{Gl. 4}$$

Wir untersuchen zwei Grenzfälle genauer:

- a) $K \approx J$
Dies ist der Fall, wenn \vec{J} fast parallel zur z -Achse ist (Abb. V-6); die *Rotation* findet also *um die Molekülachse* statt. Eine exakte Parallelität liegt wegen der Quantelung allerdings nicht vor!
- b) $K = 0$
In diesem Fall ist die Komponente von \vec{J} in Molekülachsenrichtung gleich Null, d.h. \vec{J} steht senkrecht zur Molekülachse (Abb. V-7). Die *Rotation* findet daher um eine Achse *senkrecht* zur z -Achse statt.

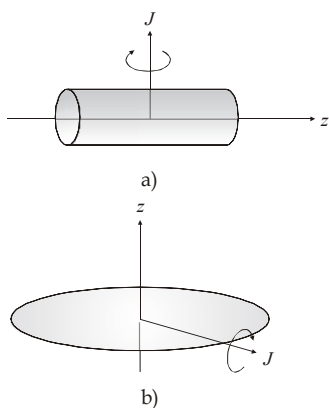


Abb. V-7: Rotation senkrecht zur Molekülachse. a) prolates, b) oblates Molekül.

Auf Folie 117 sind den nebenstehenden Abbildungen ähnliche Zeichnungen zu finden.

• Linearer Rotator

In diese Kategorie fallen alle zweiatomigen Moleküle und bspw. CO2 und C2H2. Es ist genau genommen nur ein Spezialfall des symmetrischen Kreisels mit $I_{zz} = 0$ (ein extrem prolates Molekül). Die *Rotation* findet aber nur senkrecht zur Molekülachse statt! Deshalb ist

$$K = 0 \text{ und } \frac{E_{J,K}}{h \cdot c} = B \cdot J \cdot (J+1) \neq f(K)$$

Entartung

Ebenso wie die Elektronenniveaus entartet sein können, gibt es bei Rotationsenergieniveaus Entartungen. Der Grad der Entartung ist abhängig von der Art des Rotators:

- (a) Linearer Rotator mit $K = 0$

Der Drehimpuls J kann sich auf $(2J+1)$ fache Weise zu seiner z' -Achse im Laborsystem einstellen. Dies ist gleichzusetzen mit dem Grad der Entartung:

$(2J + 1)$ fache Entartung

(b) Symmetrischer Kreisel

Schon für die Energieniveaus haben wir eine Fallunterscheidung gemacht; dies wollen wir hier ebenfalls tun:

- i) Ist $K = 0$, dann ist der Grad der Entartung wie eben gezeigt $(2J + 1)$
- ii) Ist $K \neq 0$, gilt zunächst $E_{J,K} = E_{J,-K}$, da K zum Quadrat in die Formel (Gl. 4) eingeht. Hinzu kommen $(2J + 1)$ Einstellungsmöglichkeiten zur Labor- z' -Achse, die energetisch gleich sind. Die Gesamtentartung ist damit $2 \cdot (2J + 1)$

(c) Kugelsymmetrischer Kreisel als Grenzfall des symmetrischen Kreisels ($A \approx B$)

Aus Gleichung 4 ergibt sich direkt:

$$\frac{E_{J,K}}{h \cdot c} = B \cdot J \cdot (J + 1) + \underbrace{(A - B)}_{\rightarrow 0} \cdot K^2 \Rightarrow \frac{E_J}{h \cdot c} = B \cdot J \cdot (J + 1)$$

Für einen festen Wert von J gibt es $(2J + 1)$ K -Werte: $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$. Dazu gibt es für jedes J noch $(2J + 1)$ Einstellungen bezüglich einer Laborachse z' . Die Energieniveaus weisen einen Entartungsgrad von $(2J + 1)$ durch die K -Entartung und $(2J + 1)$ durch die J -Entartung auf. Insgesamt ist der Entartungsgrad $(2J + 1)^2$.

Die Rotationsniveaudichte nimmt mit J rapide zu. Die Entartung kann im elektrischen oder magnetischen Feld aufgehoben werden.

Legt man z.B. ein elektrisches Feld E an einen linearen Rotator mit einem permanenten elektrischen Dipolmoment μ_{el} an, so ist

$$E_{J,M_J} = h \cdot c \cdot B \cdot J \cdot (J + 1) + \frac{\mu_{el}^2 \cdot E^2 \cdot [J \cdot (J + 1) - 3 \cdot M_J^2]}{2 \cdot h \cdot c \cdot B \cdot J \cdot (J + 1) \cdot (2 \cdot J - 1) \cdot (2 \cdot J + 3)}$$

Stark - Effekt

Diesen Effekt kann man auch zur Bestimmung des elektrischen Dipolmoments eines Stoffes heranziehen, wenn seine Rotationskonstante B bekannt ist. Da im Term M_J^2 vorkommt, ist die Entartung immer zweifach. Der Stark-Effekt ist für zwei Niveaus auf Folie 119 abgebildet.

Bisher haben wir immer nur einen starren Rotator untersucht, bei dem der Abstand der Atome zueinander immer konstant ist. In Wirklichkeit herrschen auch in Molekülen *Zentrifugalkräfte*, die eine *Streckung* bzw. *Dehnung* des Moleküls bewirken. Die nötige Korrektur für lineare Moleküle lautet:

$$\frac{E_{J,K}}{h \cdot c} = B \cdot J \cdot (J + 1) - D \cdot J^2 \cdot (J + 1)^2 + \dots$$

D ist die Rotationszentrifugaldehnungskonstante.

Auswahlregeln für reine Rotationsspektren

1. Das Molekül muss ein permanentes elektrisches Dipolmoment ungleich Null haben.
2. Wie bei Elektronenübergängen sind Einschränkungen aufgrund der Quantelung gegeben:

Das Drehmoment darf sich nur um eins verändern ($\Delta J = \pm 1$) und ($\Delta M_J = 0, \pm 1$)

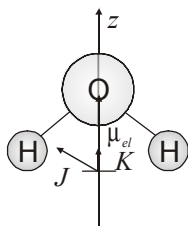


Abb. V-8: Wasser als symmetrischer Kreisel.

Von *Absorption* spricht man, wenn $(J+1 \leftarrow J)$ -Übergänge betrachtet werden, von *Emission*, wenn $(J \rightarrow J-1)$ -Übergänge betrachtet werden.

Die Intensität ist dem Quadrat des Erwartungswertes des elektrischen Dipolmomentes proportional:

$$I \propto |\langle \mu_{el,J} \rangle|^2 = \mu_{el}^2 \cdot \frac{J+1}{2 \cdot J+1}$$

Bei sehr großen J geht dieser Ausdruck in $\frac{1}{2} \mu_{el}^2$ über.

3. Symmetrischer Kreisel

Als einfaches Beispiel kann das Wassermolekül H_2O herangezogen werden (Abb. V-8). Ist $\Delta K = 0$, dann erhalten wir ein IR-Spektrum.

4. Kugelsymmetrischer Kreisel

Er besitzt kein permanentes elektrisches Dipolmoment und weist daher auch kein reines Rotationspektrum auf.

Rotationsübergänge für elektrische Dipolstrahlung

Vereinfachend nehmen wir ein lineares Molekül an mit $K = 0$ und $D \approx 0$. An erlaubten Übergängen erhalten wir $J+1 \leftarrow J$. Oft ist die Differenz zweier Wellenzahlen interessant; sie ist direkt angebar:

$$\Delta \tilde{\nu} = 2 \cdot B \cdot (J+1)$$

B nimmt gewöhnlich Werte zwischen 1 und 10 cm^{-1} an, d.h. die Übergänge liegen im Mikrowellenbereich mit einer Frequenz von 10-500 GHz (zum Vergleich: Die haushaltsübliche Mikrowelle in der Küche läuft mit 2.45 GHz). Auf Folie 118 ist ein reines Rotations-Energiespektrum eines zweiatomigen Moleküls dargestellt.

Falls Systeme eine Temperatur haben, dann haben wir eine relative Besetzung der Rotationsniveaus, die durch eine BOLTZMANN-Verteilung beschrieben werden können. Sei $N(E_J)$ die Anzahl der Moleküle im Zustand E_J und N die Gesamtzahl der Moleküle im System, dann lautet die Verteilungsfunktion (vgl. Folie 120)

$$\frac{N(E_J)}{N} = \text{Entartungsfaktor} \times \exp(-E_J / (k \cdot T))$$

Für ein lineares Molekül lautet die vollständige Funktion somit

$$\frac{N(E_J)}{N} = (2 \cdot J + 1) \times \exp(-E_J / (k \cdot T)) = (2 \cdot J + 1) \times \exp(-h \cdot c \cdot B \cdot J \cdot (J+1) / (k \cdot T))$$

Wie man sieht, kann die Gesamtverteilung in einen *Linearanteil* $(2J+1)$ und einen *Exponentialanteil* (Rest) zerlegt werden. Dies wurde auch für Abb. V-9 durchgeführt. (Anmerkung: Die Variable dort lautet x , da MathCad J als Einheit *Joule* interpretiert...).

Oftmals reicht es allerdings, wenn man den maximal besetzten Zustand kennt. Dafür muss man die Verteilungsfunktion nach J ableiten, gleich Null setzen und die Lösung kleiner als Null nehmen (also das Maximum der Funktion bestimmen).

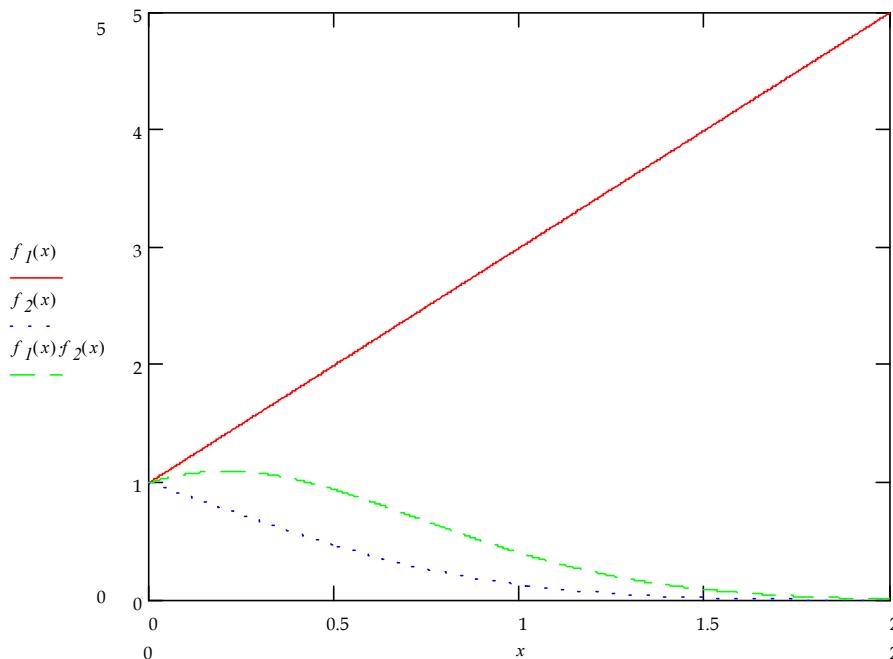


Abb. V-9: Teilfunktionen der Boltzmann-Verteilung, f_1 ist der lineare Anteil, f_2 der exponentielle. Das Produkt der Funktionen ist die Gesamtverteilung (grob gestrichelte Linie)

Die Rechnungen sind recht einfach, weshalb hier nur das Ergebnis genannt werden soll:

$$J_{\max} \approx \sqrt{\frac{k \cdot T}{2 \cdot h \cdot c \cdot B}} - \frac{1}{2}$$

Diesen Wert kann man für eine grobe Bestimmung der Temperatur benutzen. Die Intensität der Linie ist natürlich direkt abhängig von der Besetzung $N(E_J)$ des Niveaus J mit der Energie E_J :

$$I_J \propto N(E_J)$$

RAMAN-Spektren (RAMAN-Effekt)

Der Aufbau, der zur Aufnahme eines RAMAN-Spektrum notwendig ist, unterscheidet sich von dem für gewöhnliche spektroskopische Messungen. Während „normalerweise“ die Strahlung in Einstrahlungsrichtung auch gemessen wird, so wird beim RAMAN-Spektrum das *Streulicht* (meist senkrecht zur Einstrahlrichtung) ausgewertet:

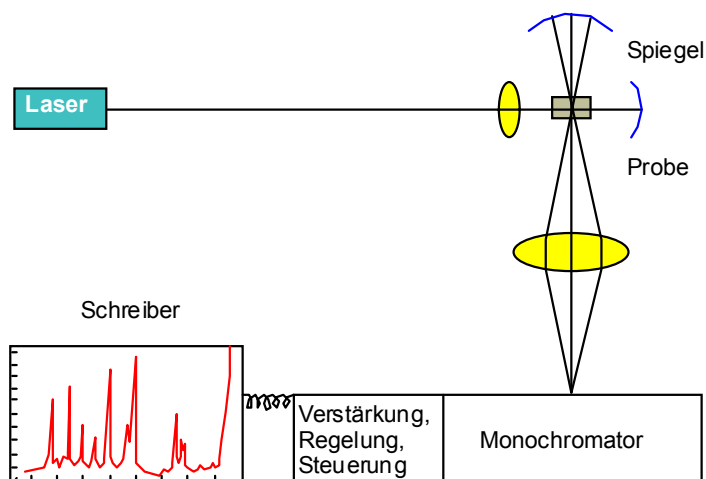
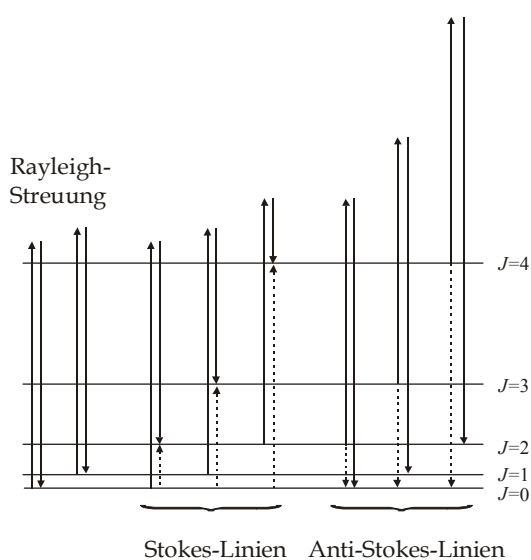
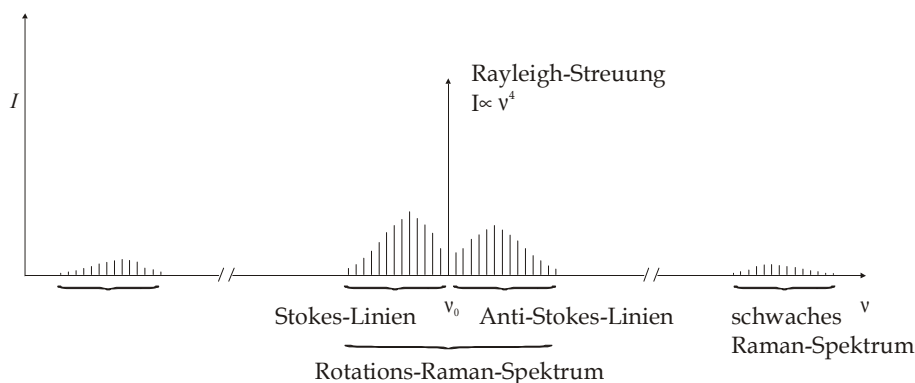


Abb. V-10 (links): Schematischer Aufbau eines RAMAN-Spektrometers. Die Lichtquelle muss stark und streng monochromatisch sein (Frequenz ν_0). Manchmal benutzt man noch einen zweiten Monochromator.

Quelle: CD-Roempp, Version 1.0

Das aufgenommene Spektrum hat ungefähr folgendes Aussehen



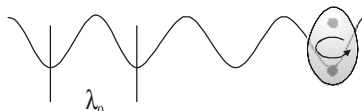
Die Anti-Stokes-Linien des Spektrums sind immer etwas schwächer als die Stokes-Linien.

Der Grund für die beiden Linienspektren liegt im Anregungsprozess: Es handelt sich um einen *Zwei-Photonen-Prozess*; er läuft über virtuelle Zustände ab.

Nebenstehende Abbildung zeigt das Zustandekommen des RAMAN-Spektrums. Es erscheint zunächst verwirrend, dass im Falle der Anti-Stokes-Linien *mehr* Energie erhalten wird, als zur Anregung eingesetzt wurde. Doch es ist zu bedenken, dass die höheren Niveaus erst besetzt werden mussten, damit sie ihre Energie in Form von Strahlung abgeben können; und diese stammt aus der *thermischen Energie!*

Ein weiteres Schema ist auf Folie 121 abgebildet.

Klassisch wird der RAMAN-Effekte durch die *anisotrope Polarisierbarkeit* erklärt. Eine Erklärung dazu findet sich auf Folie 122. Das Molekül wechselwirkt mit der elektromagnetischen Strahlung, indem es entsprechend des Feldes seine Form verändert.



Es gilt die einfache Beziehung

$$2\pi \cdot \nu_0 = \omega_0$$

Durch das elektromagnetische Feld $E(t)$ wird ein *Dipolmoment induziert*. Es ist gegeben durch

$$\mu_{el} = \alpha \cdot E(t)$$

wobei α die Polarisierbarkeit des Moleküls beschreibt. Das Feld lässt sich durch eine Cosinus-Funktion

$$E(t) = E_0 \cdot \cos(\omega_0 \cdot t)$$

darstellen, mit der auch das induzierte elektrische Dipolmoment beschrieben werden kann:

$$\mu_{ind}(t) = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(\omega_0 \cdot t)$$

Um daraus die Ramanfrequenzen abzuleiten gehen wir folgendermaßen vor:

1. Voraussetzung: Das Molekül sei anisotrop polarisierbar, weshalb sich $\mu_{ind}(t)$ entsprechend der Molekülorientierung zum Feld ändert (und zwar moduliert mit $2 \cdot \omega_{rot}$)

2. Ansatz:

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \cdot \cos(2 \cdot \omega_{\text{rot}} \cdot t)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ind}}(t) &= [\alpha_0 + \Delta\alpha \cdot \cos(2 \cdot \omega_{\text{rot}} \cdot t)] \cdot [E_0 \cdot \cos(2 \cdot \omega_0 \cdot t)] \\ &= \alpha_0 \cdot E_0 \cdot \cos(\omega_0 \cdot t) + \frac{1}{2} \cdot \Delta\alpha \cdot E_0 \cdot [\cos[(\omega_0 + 2 \cdot \omega_{\text{rot}}) \cdot t] + \cos[(\omega_0 - 2 \cdot \omega_{\text{rot}}) \cdot t]] \end{aligned}$$

Neben der Rayleighstreuungsfrequenz ω_0 erscheinen hier auch die etwas davon verschobenen Stokes- und Antistokes-Frequenzen $\omega_0 \pm 2 \cdot \omega_{\text{rot}}$. Für diesen Zwei-Photonen-Prozess gilt die Auswahlregel:

$$\Delta J = \pm 2$$

Für die Stokes-Linien gilt $\Delta J = +2$, wodurch $J + 2 \leftarrow J$ -Übergänge mit $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu} - 2 \cdot B \cdot (2 \cdot J + 3)$ beschrieben werden.

Bei den Anti-Stokes-Linien gilt $\Delta J = -2$, wodurch $J \rightarrow J - 2$ -Übergänge mit $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu} + 2 \cdot B \cdot (2 \cdot J - 1)$ beschrieben werden.

Reines Schwingungsspektrum

Nun widmen wir uns Spektren von Molekülen, die nicht rotieren sollen und einen festen Elektronenzustand innehaben. Als einfachstes Modell dient zunächst der schon oft angesprochene *harmonische Oszillator* (Abb. V-11).

Seine Energiewerte sind gegeben durch

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \cdot \omega \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Anharmonischer Oszillator

Die wirkliche Verteilung der Schwingungsenergieniveaus weicht mit steigender Energie zunehmend vom Modell des harmonischen Oszillators ab (vgl. Folie 123, Abb. V-12). Besser kann man die Zustände durch das MORSE-Potential beschreiben:

$$V = E_{\text{pot}} = D_e \cdot (1 - \exp(a \cdot (R - R_e)))^2$$

Es ist zu beachten, dass der Nullpunkt bei $R = R_e$ liegt. D_e ist die Tiefe des Potentialminimums, R_e der Gleichgewichtsabstand. a ist eine Variable der Form

$$a = \sqrt{\frac{\mu}{2 \cdot D_e}} \cdot \omega_e$$

Die Morsefunktion bietet einige Vorteile:

- Sie ist recht einfach, da sie neben ω_0 nur noch einen anderen Parameter enthält: D_e .
- Sie enthält physikalisch sinnvolle Größen: R_e , D_e , ω_0 und die reduzierte Masse μ .
- Für kleine Werte von v ergibt sich angenähert eine Parabel, die dem harmonischen Oszillator entspricht.
- Mit dem Morsepotential kann die Schrödingergleichung gelöst werden. Das Ergebnis sind gequantelte Schwingungsenergien:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \underbrace{\hbar \cdot \omega_e}_{\hbar \cdot \nu_e} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \cdot \hbar \cdot \omega_e$$

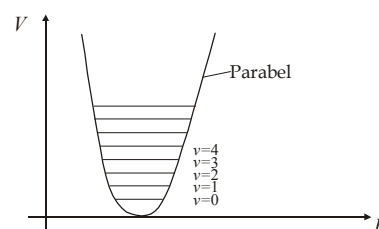


Abb. V-11: Die Schwingungsniveaus eines harmonischen Oszillators sind äquidistant und nicht entartet. Die Nullpunktsenergie ist $E_{v=0} = \frac{1}{2} \hbar \cdot \omega$.

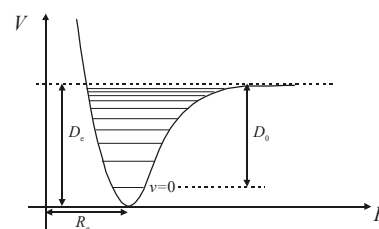


Abb. V-12: Schema eines anharmonischen Oszillators nach der Morsefunktion.

x_e ist die *Anharmonizitätskonstante* und ist gegeben durch:

$$x_e = \frac{a^2 \cdot \hbar}{2\mu \cdot \omega_e}$$

v kann nur ganze positive Werte annehmen: $v = 0, 1, 2, \dots, v_{\max}$. Im Morsepotential sind nur eine endliche Anzahl von Schwingungsniveaus möglich.

Es gibt natürlich auch Nachteile dieser Darstellung:

- Sie gibt nur angenähert die meisten Potentialkurven wieder.
- Oft ist die Näherung besonders schlecht, z.B. bei großen Werten von R , Coulomb-Wechselwirkung oder bei Kurvenkreuzung. Einen Ausweg bietet eine Potenzreihenentwicklung:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \underbrace{\hbar \cdot \omega_e}_{h \cdot \nu_e} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \cdot \hbar \cdot \omega_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 y_e \cdot \hbar \cdot \omega_e + \dots$$

Schwingungsspektrum

Eine grundsätzliche Bedingung ist, dass sich das elektrische Dipolmoment μ_{el} beim Übergang ändern muss. Dies bedeutet im einzelnen für den

- harmonischen Oszillator:
 - $\Delta v = \pm 1$ (gilt streng für Schwingungsspektren)
 - $\Delta E = E_{v+1} - E_v = \hbar \cdot \omega_e \neq f(v)$ (die Abstände sind äquidistant)
 - Im Spektrum fallen die Schwingungsübergänge aufeinander.
- anharmonischen Oszillator:
 - $\Delta v = \pm 1$ (hauptsächlich)
 - $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ (wird viel schwächer mit wachsendem Δv)
 - $\Delta E_{\Delta v=1} = \hbar \cdot \omega_e - 2(v+1) \cdot x_e \cdot \hbar \cdot \omega_e = f(v)$ (die Abstände sind *nicht* äquidistant)
 - $\Delta \tilde{\nu}(v+1 \leftarrow v) = \tilde{\nu}_e - 2(v+1) \cdot x_e \cdot \tilde{\nu}_e = f(v)$ mit der Grundschiwingungswellenzahl $\tilde{\nu}_e = \frac{\omega_e}{2\pi \cdot c}$ in $[\text{cm}^{-1}]$

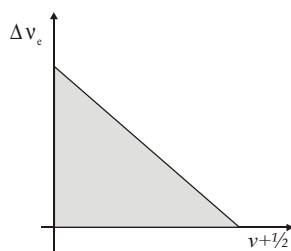


Abb. V-13: Bestimmung von D_0 mit dem BIRGE-SPONER-Verfahren.

Aus experimentellen Werten von ω_e kann man k oder μ bestimmen.

$$k = \frac{\partial^2 E_{\text{pot}}}{\partial R^2} \text{ entspricht der Krümmung der Potentialkurve.}$$

Aus dem Morsepotential kann die Dissoziationsenergie eines Moleküls bestimmt werden:

$$D_e = D_0 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2} x_e\right) \hbar \cdot \omega_e \text{ mit } D_0 = \Delta \tilde{\nu}_e(1 \leftarrow 0) + \Delta \tilde{\nu}_e(2 \leftarrow 1) + \dots$$

D_0 kann z.B. mit dem BIRGE-SPONER-Verfahren bestimmt werden (Folie 125, Abb. V-13). Dazu trägt man $\Delta \tilde{\nu}_e$ gegen $v + \frac{1}{2}$ auf und erhält somit (angenähert) eine Gerade. Die Fläche unter der Strecke von $v + \frac{1}{2} = 0$ bis zur (extrapolierten) Nullstelle entspricht D_0 .

Rotations-Schwingungsspektrum

Die viele Linien einer Schwingungsbande liegen einige cm^{-1} auseinander (Folien 126 und 127). Es handelt sich um mit Rotation kombinierte Schwingung, die den folgenden Auswahlregeln unterliegt:

- a) Für *Schwingungsübergänge* gibt es starke Intensitäten, wenn $\Delta v = v' - v'' = \pm 1$. x' bezeichnet einen (beliebigen) *oberen* Zustand, x'' den energetisch *unteren*. Schwächere Intensitäten erhält man, wenn $|\Delta v| > 1$ (aufgrund der Anharmonizität).
- b) Für *Rotationsübergänge* gilt: $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$

Besonderheit:

- c) Für Elektronenzustände mit $\Lambda \neq 0$, d.h. für Π -, Δ - und Θ -Zustände, ist $\Delta J = 0$ erlaubt ($J=J', v' \leftrightarrow J'', v''$). Allgemein heißt das Spektrum eines ($J, v' \leftrightarrow J'', v''$)-Übergangs *Rotations-Schwingungsbande*. Eine Rotations-Schwingungsbande zeigt Zweige.

Es gibt P-, Q- und R-Zweige:

Zweig	Merkhilfe	$\Delta J = J' - J''$
P-Zweig	poor	-1
Q-Zweig	equal	0
R-Zweig	rich	+1

Betrachten wir nun die Wellenzahlen für diese Zweige, hier für $\Delta v = +1$ (Absorption), im Falle eines harmonischen Oszillators und wenn $B = B_{e,y} \neq f(v)$.

P-Zweig: $\Delta \tilde{\nu}(v' = v'' + 1 \leftarrow v''; J' = J'' - 1 \leftarrow \underbrace{J''}_{\geq 1}) = \tilde{\nu}_e - 2B \cdot J''$
 Absorptionslinien finden sich demnach bei $\tilde{\nu}_e - 2B$; $\tilde{\nu}_e - 4B$; $\tilde{\nu}_e - 6B \dots$

Q-Zweig: $\Delta \tilde{\nu}(v' = v'' + 1 \leftarrow v''; J' = J'' \leftarrow J'') = \tilde{\nu}_e$ (entfällt bei Σ -Zuständen)

Dieser Zweig eignet sich gut zur Bestimmung von $\tilde{\nu}_e$. Viele Linien fallen aufeinander beim Modell des harmonischen Oszillators und starren Rotators.

R-Zweig: $\Delta \tilde{\nu}(v' = v'' + 1 \leftarrow v''; J' = J'' + 1 \leftarrow \underbrace{J''}_{\geq 0}) = \tilde{\nu}_e + 2B \cdot (J'' + 1)$
 Absorptionslinien finden sich demnach bei $\tilde{\nu}_e + 2B$; $\tilde{\nu}_e + 4B$; $\tilde{\nu}_e + 6B \dots$

Einige Linien sind im Diagramm auf Folie 128 abgebildet.

RAMAN-Schwingungsspektrum

Die Voraussetzung für ein solches Spektrum ist, dass sich die Polarisierbarkeit ändert, wenn das Molekül schwingt. Wir erinnern uns, dass der Prozess ein Zwei-Photonen-Prozess ist und über virtuelle Zustände verläuft (Seite 64). Die Auswahlregeln sind:

$\Delta v = +1$	Stokes-Linien
$\Delta v = -1$	Anti-Stokes-Linien (sehr schwach)
$\Delta J = -2$	O-Zweig
$\Delta J = 0$	Q-Zweig
$\Delta J = +2$	S-Zweig

Ein Spektrum dazu findet sich auf Folie 129.

Schwingungsmoden polyatomiger Moleküle

Die *Freiheitsgrade* von N Molekülen ist $3N - 3 - 3 = 3N - 6$ bzw. $3N - 3 - 2 = 3N - 5$ für lineare Moleküle. Für ein Molekül wie Naphthalin (C_{10}H_8) bedeutet dies eine Anzahl von 48 Freiheitsgraden (bezo-

gen auf die Normalschwingungen). Die Abbildungen auf den Folien 130 und 131 geben einen kleinen Einblick in die Vielfältigkeit der verschiedenen Schwingungen an den Beispielen H_2O und CO_2 .

Wie bei allen gequantelten Größen spielen auch hier wieder Auswahlregeln eine entscheidende Rolle. Grundsätzlich muss sich des Dipolmoment bei der Schwingung ändern. Dabei ist $\Delta v = \pm 1$ stark bevorzugt. Das bedeutet z.B., dass ν_1 , die symmetrische Streckschwingung, bei CO_2 Infrarot-inaktiv ist. Dahingegen sind ν_2 und ν_3 , die Biegeschwingung (die übrigens zweifach entartet sind) bzw. antisymmetrische Streckschwingung, Infrarot-aktiv. Dies wollen wir genauer untersuchen: bei ν_3 ändert sich des Dipolmoment in Richtung der Molekülachse, wodurch ein *paralleler Übergang* stattfindet. Deshalb spricht man von einer *Parallelbande*. Diese zeigt keinen Q-Zweig. Bei ν_2 ändert sich das Dipolmoment senkrecht zur Molekülachse; es findet ein *senkrechter Übergang* statt. Man nennt die Bande entsprechend *Senkrechtbande*. Sie weist einen Q-Zweig auf. Im RAMAN-Spektrum ist ν_1 aktiv, ν_2 und ν_3 hingegen inaktiv. Beide Messverfahren ergänzen sich also hervorragend.

Elektronenübergänge unter Berücksichtigung von Schwingung und Rotation

Wir werden das Problem anhand zweiatomiger Moleküle besprechen.

Die Kombination von Schwingung, Rotation und Elektronenübergang erfordert die Berücksichtigung der Auswahlregeln, die sich teilweise von den zuvor kennengerlernten unterscheiden. Deshalb zählen wir hier nochmals sämtliche Auswahlregeln auf:

1. Für Elektronenübergänge muss gelten:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta \Lambda = 0; \pm 1$$

Übergänge von $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ bzw. $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$, für homonukleare Moleküle $g \leftrightarrow u$

2. Für die Rotation muss gelten:

$$\Delta J$$

+1 R-Zweig

0 Q-Zweig (nur, wenn mindestens einer der Zustände mit $\Lambda \neq 0$ ist; also nicht, wenn beide Zustände Σ -Zustände sind).

-1 P-Zweig

3. Für Schwingungen sind die Auswahlregeln anders als zuvor (FRANCK-CODON-Prinzip):

- a. Die Elektronenübergänge sind schnell gegenüber der Kernbewegung. Deshalb können beide Vorgänge entkoppelt und die BORN-OPPENHEIMER-Näherung angewandt werden.

- b. Als Folgerung sind in Potentialkurvendiagrammen die Übergänge zwischen zwei Potentialkurven senkrecht einzuzeichnen (also $R = \text{const}$).

- c. Das Überlappungsintegral der beiden Schwingungseigenfunktion ist nun sehr wichtig; es bildet den FRANCK-CONDON-Faktor:

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\text{vib}}'^* \cdot \psi_{\text{vib}}''^* dR = q_{\nu, \nu''}$$

Er reguliert die Stärke (Intensität) des Übergangs (Folie 134).

BORN-OPPENHEIMER-Näherung

Sie kann angewendet werden, wenn Schwingung, Rotation und Elektronensprung voneinander unabhängig sind. Dann gilt:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{ges}} &= \Psi_{\text{el}} \cdot \Psi_{\text{vib}} \cdot \Psi_{\text{rot}} \\ &= \Psi_{\text{el}}(r_{\text{el}}) \cdot \underbrace{\Psi_{\text{vib}}(R) \cdot \Psi_{\text{rot}}(\mathcal{A})}_{\Psi_{\text{Kern}}(R, \mathcal{A})} \end{aligned}$$

Das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu} = e \cdot \vec{r}$ ist nun über den Erwartungswert gegeben:

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu} \rangle &= -e \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{\text{ges}}^*(r, R, \mathcal{A}) \cdot \vec{r} \cdot \Psi_{\text{ges}}(r, R, \mathcal{A}) d\tau_{\text{el}} d\tau_{\text{Kern}} \\ &= -e \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{\text{el}}^*(r) \cdot \vec{r} \cdot \Psi_{\text{el}}(r) d\tau_{\text{el}}}_{\text{elektrisches Übergangsmoment } R_e} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{\text{vib}}'(R) \cdot \Psi_{\text{vib}}''(R) dR}_{q_{v',v''}} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{\text{rot}}'(\mathcal{A}) \cdot \Psi_{\text{rot}}''(\mathcal{A}) d(\mathcal{A})}_{\text{Hönl-London-Faktoren } S_{J',J''} \text{ (Linienstärke)}} \end{aligned}$$

Wenn einer dieser drei Faktoren gleich Null ist, findet der Übergang nicht statt.

Elektronenübergang im Detail

In Abb. V-14 ist ein Energiediagramm abgebildet, das die Übergänge verschiedener Zustände darstellt. Man beachte dabei:

- Ein Q-Zweig existiert nur dann, wenn mindestens einer der beiden Elektronenzustände $\Lambda \neq 0$ hat.
- Die Schwingungsübergänge entsprechen dem FRANCK-CODON-Faktor.
- Die Rotationskonstanten der beiden Zustände sind gewöhnlich unterschiedlich, weil die Bindungsabstände R sich unterscheiden:

$$B_{e',v'} \neq B_{e'',v''}, \text{ da } R_{e',v'} \neq R_{e'',v''}$$

- J steht für den Gesamtdrehimpuls.

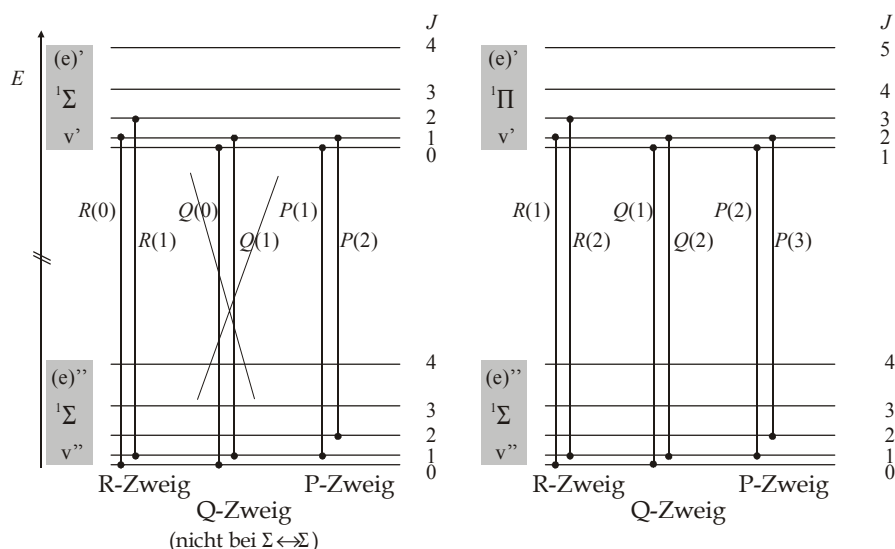


Abb. V-14: Übergänge im Energiediagramm.

Vektoraddition der Drehimpulse in einem Molekül

Es gibt mehrere Kopplungsfälle, von denen wir hier als Beispiel den HUNDSchen Kopplungsfall (a) betrachten wollen. Der Fall tritt ein, falls die Spin-Bahn-Kopplung stark ist.

Abb. V-15 zeigt, wie sich die Komponenten des Gesamtbahndrehimpulses der Elektronen \vec{L} und des Gesamtspins \vec{S} in Molekülachsenrichtung zusammensetzen können. Die Komponenten heißen dann Λ und Σ ; beide sind gequantelt on der Drehimpulseinheit \hbar . Ihre Summe heißt Ω . Hinzu kommt die Drehbewegung (Rotation) des Kerngerüsts, die durch den Vektor \vec{R} senkrecht zur Molekülachse repräsentiert wird. Zusammen ergibt sich der Gesamtdrehimpuls \vec{J} :

- $J \geq \Omega$, d.h. für $^1\Sigma$ ist $J \geq 0$. \vec{J} entspricht dann \vec{R} .
- Für den $^2\Pi$ -Zustand, d.h. $\Lambda = 1$ und $\Sigma = \frac{1}{2}$ aber gilt

$J = 1\frac{1}{2}; 2\frac{1}{2}; 3\frac{1}{2}; 4\frac{1}{2}; \dots$	für Λ und Σ parallel und
$J = \frac{1}{2}; 1\frac{1}{2}; 2; 3\frac{1}{2}; 4\frac{1}{2}; \dots$	für Λ und Σ antiparallel

Energetisch ist es gleich, ob man $+\Lambda$ oder $-\Lambda$ hat (d.h. rechts oder links herum drehende Elektronen). Die Entartung ist somit wie bei der Quantenzahl $\pm K$ (Kernrotation) auch hier 2. Man spricht dann im Fall, dass $\Lambda \neq 0$ ist, von einer Λ -Verdopplung der Zustände. Somit erfolgt für die Entartung der Zustände:

$(2J + 1)$ für Σ -Zustände und

$2 \cdot (2J + 1)$ für $\Lambda \neq 0$; z.B. $\text{NO}(X^2\Pi)$.

Die Λ -Verdopplung ist auf den Abbildungen der Folien 135 und 136 dargestellt.

Linienbreiten

Die Linien eines Spektrums sind nicht beliebig schmal, wie man zunächst vermuten könnte. Die Ursachen dafür sind folgende:

- a) Jede Linie besitzt eine natürliche Linienbreite (Abb. V-16), die auf die Unschärferelation nach Heisenberg zurückzuführen ist. Nach ihr gilt

$$\delta E \cdot \delta t \approx \frac{\hbar}{2}. \quad \text{In dieser Gleichung sind die Lebensdauer } \delta t \text{ und die Energieunschärfe } \delta E \text{ miteinander verknüpft. Eine kurze Lebensdauer bedeutet eine breite Linie.}$$

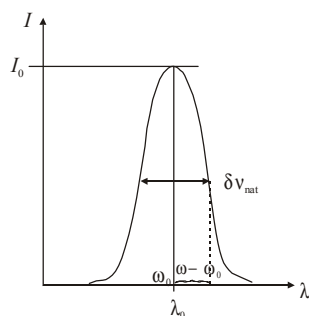


Abb. V-16: Jede Linie eines Spektrums hat natürliche Breite.

Ein bekanntes Beispiel ist die D_1 -Linie der Natriumdampfampe: $\text{Na}(3^2P_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3^2S_{\frac{1}{2}})$. Die Lebensdauer der elektronisch angeregten Zustands ist $\tau = 16 \text{ ns}$, die emittierte Wellenlänge $\lambda = 589.1 \text{ nm}$, woraus sich nach obiger Formel eine Unsicherheit der Frequenz von $\delta \nu_{\text{nat}} \approx 10 \text{ MHz}$ ergibt. Die Linienbreite ist dann $\delta \lambda_{\text{nat}} = 6 \times 10^{-6} \text{ nm}$.

Für eine Frequenz ν mit der Dämpfungskonstanten γ gilt für die Intensitäten:

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \cdot \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

Dadurch ergibt sich das LORENTZ-Profil einer Linie wie in Abb. V-16. Mit Hilfe der natürlichen Linienbreite kann man somit die Lebensdauern angeregter Zustände bestimmen.

- b) Zusätzlich verbreitert sich die Linie durch den DOPPLER -Effekt (DOPPLER-Breite). Das Phänomen lässt sich ähnlich dem akusti-

schen erklären: Durch die Bewegung des betrachteten Teilchens verändert sich die von ihm ausgesendete Strahlungsfrequenz (bzw. –wellenlänge). Wie beim akustischen DOPPLER-Effekt ist die Verschiebung je nach Bewegungsrichtung verschieden:

- i) Fliegt das Molekül zum Detektor ($-\bar{v}$), dann ist die beobachtete Wellenlänge λ *kleiner* als die tatsächliche λ_0 : $\lambda < \lambda_0$. Für die Frequenzen ist es umgekehrt: $\nu > \nu_0$. Die Wellenlängenverschiebung lässt sich berechnen über

$$\lambda = \left(1 - \frac{v}{c}\right) \cdot \lambda_0.$$

- ii) Fliegt das Molekül vom Detektor weg (\bar{v}), dann ist die beobachtete Wellenlänge *größer* als die tatsächliche: $\lambda > \lambda_0$ bzw.

$$v < \nu_0 \text{ mit } \lambda = \left(1 + \frac{v}{c}\right) \cdot \lambda_0$$

Nimmt man für die Translationsgeschwindigkeiten eine Verteilung nach MAXWELL-BOLTZMANN an, so berechnet sich die *Halbwertsbreite* einer Linie nach

$$\delta\lambda_D = \frac{2 \cdot \lambda_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{2k_B \cdot T}{m} \cdot \ln 2} \quad \text{bzw.} \quad \delta\nu_D = \frac{2 \cdot \nu_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{2k_B \cdot T}{m} \cdot \ln 2}$$

Die D₁-Linie der Natriumdampfampe zeigt (bei einer Temperatur von 500 K) eine Breite von $\delta\nu_D = 1.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ bzw. $\delta\lambda_D = 1 \times 10^{-3} \text{ nm}$.

Man sieht, dass die Dopplerbreite gewöhnlich größer ist als die natürliche Linienbreite.

Das Profil einer DOPPLER-verbreiterten Linie gleicht einer GAUSS-Verteilung:

$$I(\omega) = I_0(\omega_0) \cdot \exp\left(-2.77 \cdot \left(\frac{\omega - \omega_0}{\delta\omega_D}\right)^2\right) \quad (\delta\omega_D \text{ ist temperaturabhängig})$$

Die Abbildungen der Folien 137 und 138 zeigen Beispiele für die Linienbreiten aufgrund der unterschiedlichen Verteilungen.

Mit Hilfe der Dopplerbreite kann man demnach Temperaturen messen, oder auch Geschwindigkeitsverteilungen von Molekülen bzw. Atomen bestimmen.