

Atome und Moleküle

Markus Lippitz

16. Januar 2025

Inhaltsverzeichnis

1 Die Grenzen der klassischen Physik	5
2 Quantisierung	15
3 Wellenfunktionen	31
4 Beispiele aus der (1d) Quantenmechanik	41
5 Quantentheorie des H-Atoms	55
6 Die restlichen Atome des Periodensystems	69
7 Licht-Materie-Wechselwirkung	83
8 Atome im Magnetfeld	97
9 Chemische Bindung in Molekülen	105
10 Rotation und Schwingung in Molekülen	117
11 Elektronische Anregungen und Raman-Effekt	131
 Anhang	 142
A Addition von Drehimpulsen	145



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International" Lizenz](#).

Kapitel 1

Die Grenzen der klassischen Physik

Markus Lippitz
9. Oktober 2024

Überblick

In diesem Kapitel geht es um den Aufbau und die Eigenschaften von Atomen. Atome entziehen sich unserer Anschauung. Wir können sie nicht direkt erfahren. Wir können nur die Ergebnisse von Experimenten beobachten und versuchen, daraus Schlüsse zu ziehen. Daraus entwickeln wir ein physikalisches Modell, das aber eigentlich nur in unserer Vorstellung existiert. In diesem Kapitel geht es daher viel darum, welche experimentellen Beobachtungen mit welcher Vorstellung noch vereinbar sind oder wie man das Modell anpassen muss, um das Experiment beschreiben zu können. Wir folgen hier der erkenntnisgeschichtlichen Entwicklung gegen Ende des 19. Jahrhunderts.

Wir diskutieren vier Bereiche

- Wie kann man mit Licht etwas über einen Objekt erfahren? Heiße Körper emittieren ein kontinuierliches Spektrum, atomare Gase dagegen diskrete Linien.
- Woher wissen wir, dass Atome aus noch kleineren Teilchen aufgebaut sind? Die Elektronenstrahlröhre ermöglichte wichtige Experimente.
- Wie konnte das Rutherford'sche Streuexperiment zeigen, dass sich die gesamte Masse eines Atoms im Kern befindet?
- Woraus besteht dieser Kern?

Dieses Kapitel entspricht in seinem Aufbau dem Kapitel 37 von Knight, 2023. Gute andere Darstellungen finden sich in Halliday, 2020, Demtröder, 2016 und Haken und Wolf, 2004.

Was bislang geschah

Die Vorstellung, dass Materie aus nicht weiter teilbaren Teilchen, den Atomen, besteht, geht auf die griechischen Philosophen Leukipp und Demokrit im 5. Jahrhundert vor Christus. 'Atomos' ist griechisch und bedeutet 'unteilbar'. Das war aber nur eine Vorstellung, die durch keine Beobachtung gestützt wurde.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International" Lizenz](#).

In der Chemie konnte John Dalton um 1808 zeigen, dass chemische Reaktionen gut verstanden werden können, wenn man von ganzzahligen Verhältnissen der beteiligten Elemente ausgeht ('Gesetz der multiplen Proportionen'). Abweichungen vom idealen Gasgesetz lassen Rückschlüsse auf die Größe der Atome zu.

Licht wurde seit dem Doppelspaltexperiment von Thomas Young (1801) als Welle verstanden und schließlich von James Clerk Maxwell 1862 als elektromagnetische Welle beschrieben.

Als Max Planck sich um 1874 für ein Physikstudium interessierte, sagte ihm der Münchener Physikprofessor Philipp von Jolly, dass eigentlich schon alles erforscht sei und es keine wesentlichen Fragen mehr gäbe.

Eine Reihe von Experimenten zeigte Ende des 19. Jahrhunderts Widersprüche zu den bis dahin gültigen Modellen auf. Diese Experimente zum Aufbau der Atome und zur Natur des Lichts begründeten die 'Moderne Physik'. Auch wenn wir Atome nicht direkt sehen können, so können wir doch aus verschiedenen Experimenten Rückschlüsse auf ihren Aufbau ziehen.

Schwarzkörperstrahlung

Wichtige Erkenntnisse über die Natur des Lichts stammen aus einer einfachen Beobachtung: Viele leuchtende Objekte ändern ihre Farbe in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Glühfaden einer Glühbirne ändert seine Farbe von grau zu gelb, wenn er durch den fließenden Strom nur heiß genug wird. Stahl ändert seine Farbe im Kohlefeuer der Schmiede. Lava ist im kalten Zustand schwarz, am Vulkan aber rot bis gelb.

In der Wärmelehre haben Sie gesehen, dass die Wärmestrahlung eines Körpers mit der vierten Potenz seiner Temperatur T zunimmt

$$\dot{Q} = e \sigma A T^4 \quad (1.1)$$

mit der Emissivität e , der Stefan-Boltzmann-Konstanten σ und der Objektoberfläche A . Die Emissivität e , auch Emissionsgrad genannt, ist eins für einen idealen Wärmestrahler. Dieser wird als Schwarzkörper und das von ihm abgestrahlte Licht als Schwarzkörperstrahlung bezeichnet.

Ende des 19. Jahrhunderts versuchte man, möglichst ideale Schwarzkörper zu konstruieren und deren Emissionsspektren möglichst genau zu messen. Abbildung 1.1 zeigt Schwarzkörperspektren für verschiedene Temperaturen. Mit steigender Temperatur nimmt die spektrale Intensität bei jeder Wellenlänge zu. Gleichzeitig verschiebt sich das Maximum zu kurzen Wellenlängen, entsprechend dem *Wien'schen Verschiebungsgesetz*

$$\lambda_{peak} = \frac{b}{T} \quad (1.2)$$

mit der Wien'schen Verschiebungskonstanten $b \approx 2898 \mu\text{m K}$.

Damals erwartete man, dass die Form des Schwarzkörperspektrums aus einer gut verstandenen Thermodynamik und der Maxwell'schen Theorie der elektromagnetischen Strahlung abgeleitet werden könnte. Man fand zwei Modelle¹, die aber jeweils nur einen Teil des Spektrums richtig beschrieben: Das Wiensche Gesetz den langwelligen Teil, das von Rayleigh und Jeans den kurzwelligen. Schlimmer noch: Das Rayleigh-Jeans-Gesetz liefert ein

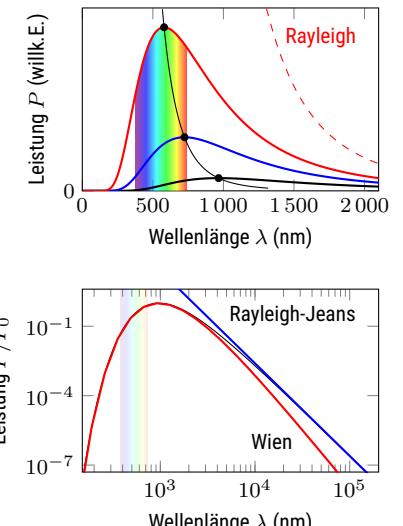


Abbildung 1.1: Schwarzkörperspektren.
Oben: lineare Darstellung für $T = 3000 \text{ K}, 4000 \text{ K}$ und 5000 K . Unten: Doppellogarithmische Darstellung (3000 K) mit Modellen von Wien und Rayleigh-Jeans.

¹ Wir diskutieren im nächsten Kapitel die heute akzeptierte Form und finden dann diese beiden alten Modelle als Grenzfälle

divergierendes Spektrum, so dass auch die abgestrahlte Leistung divergiert. Das ist die *UV-Katastrophe*.

Trotz des einfachen Experiments 'Spektrum eines schwarzen Körpers' und eigentlich gut verstandener Theorien zur Elektrodynamik und Thermodynamik funktioniert hier also etwas nicht.

Spektren über der Wellenlänge und über der Frequenz Ich zeige hier nur Spektren über der Wellenlänge λ . Mit $\nu = c/\lambda$ kann man auch zur Frequenz ν übergehen. Dabei ändert sich aber nicht nur die x-Achse, sondern auch der y-Wert des Spektrums, da eigentlich $I(\lambda)d\lambda$ bzw. $I(\nu)d\nu$ aufgetragen wird und somit auch $d\lambda$ in $d\nu$ umgerechnet werden muss. Dies wird besonders deutlich, wenn man bedenkt, dass das Integral über das Spektrum unabhängig von der Skalierung der x-Achse immer die gleiche Leistung ergeben muss. Bei dieser Umrechnung ändert sich die Form des Spektrums und damit die Lage des Maximums, also

$$\nu_{peak} \neq \frac{c}{\lambda_{peak}} . \quad (1.3)$$

Zum Weiterdenken

1. Sonnenlicht lässt sich gut durch ein Schwarzkörperspektren von etwa 5000 K beschrieben. Die Erde hingegen strahlt wie ein Körper von 300 K in den Weltraum ab. Skizzieren Sie diese beiden Spektren und leiten Sie daraus das Transmissionsspektrum der Atmosphäre ab, das zum natürlichen Treibhauseffekt führt.

Spektren von atomaren Gasen

In einer Gasentladungsrohre fließt ein elektrischer Strom durch ein Gas, das in einer Glaskugel eingeschlossen ist. Die bunten Lichter der Leuchtreklame oder 'Neonröhren' basieren auf diesem Prinzip, haben aber manchmal noch einen leuchtenden Phosphor als Beschichtung auf der Röhre selbst. Das Emissionsspektrum unterscheidet sich deutlich von dem eines schwarzen Strahlers. Es besteht aus diskreten, sehr scharfen Linien, die sich für jedes Element wie ein Fingerabdruck unterscheiden. Neon zum Beispiel hat viele Linien im roten Spektralbereich (Abb. 1.2 oben). Sie erzeugen das rote Licht der Leuchtreklame.

Man kann auch das Absorptionsspektrum der Atome eines Gases messen, indem man beispielsweise ein kontinuierliches Schwarzkörperspektrum durch ein Gas schickt und dann spektroskopiert. Man findet diskrete, schmale, dunkle Linien, die das Gas aus dem breiten Spektrum des Schwarzkörpers herausausschneidet (Abb. 1.2 unterschiedlichen). Diese Absorptionslinien sind jedoch nur eine Teilmenge der Emissionslinien. Für jede Absorptionslinie gibt es eine Emissionslinie bei der gleichen Wellenlänge, aber nicht umgekehrt.

Mit der klassischen Physik war das alles nicht zu erklären. Warum diskrete Linien, warum für jedes Element anders, warum mehr in der Emission als in der Absorption?

Der einzige Lichtblick war die Entdeckung des Schweizer Lehrers Johann Balmer, dass die Wellenlänge der Emissionslinien des einfachsten Atoms,

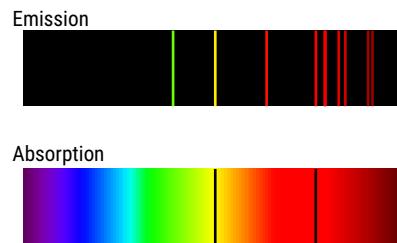


Abbildung 1.2: Spektrallinien von Ne in Emission und Absorption.

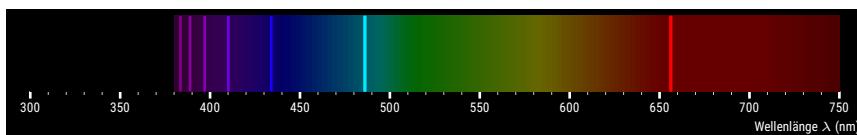


Abbildung 1.3: Die Balmer-Serie von Wasserstoff.

des Wasserstoffs, durch eine einfache Formel beschrieben werden kann:

$$\lambda = \frac{91.18 \text{ nm}}{\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}} \quad \text{mit } m = 1, 2, 3, \dots \quad \text{und } n = m + 1, m + 2, \dots \quad (1.4)$$

Diese *Balmer-Formel* beschreibt für $m = 2$ die zuerst beobachtete *Balmer-Serie*, eine Abfolge von Linien im sichtbaren Spektralbereich, die immer enger zusammenrücken und gegen 365 nm konvergieren (Abb. 1.3).

Die Balmerformel ist rein empirisch. Die zufällig gefundene Kombination ganzer Zahlen liefert die Position der Linien. Worauf sie beruht, ist zu diesem Zeitpunkt noch völlig unklar. Eine so einfache Beziehung sollte eigentlich eine einfache Begründung haben.

Kathodenstrahlen

Mit zunehmender Verbesserung der Vakuumtechnik ist aufgefallen, dass in Gasentladungsrohren nicht nur das Gas in einer für das Gas charakteristischen Farbe leuchtet, sondern auch Teile der Gläsröhre grünlich leuchten. Von der Kathode scheinen Strahlen auszugehen, die sich geradlinig ausbreiten. Gegenstände im Strahlengang werfen einen Schatten. Diese Strahlen nannte man Kathodenstrahlen.

William Crookes und andere entdeckten Ende des 19. Jahrhunderts, dass Kathodenstrahlen mit einem elektrischen Strom in der Gasentladungsrohre zusammenhängen. Die Strahlen werden durch ein Magnetfeld abgelenkt, als wären sie negativ geladen. Und die Strahlen sind unabhängig vom Material der Kathode.

Geladene Gasteilchen könnten eine Erklärung sein. Ihre mittlere freie Weglänge ist aber viel kleiner als die Länge der Röhre. Sie müssten sehr oft zusammenstoßen und könnten sich nicht geradlinig ausbreiten.

Maxwells Theorie der elektromagnetischen Strahlung war damals noch sehr jung. Man wusste, dass sich Licht nicht von Magnetfeldern ablenken lässt. Man konnte aber nicht ganz ausschließen, dass Strahlung mit einer ganz anderen Wellenlänge abgelenkt werden könnte.

Wilhelm Röntgen untersuchte diese Kathodenstrahlen. Er entdeckte 1895, dass eine andere Art von Strahlung entsteht, wenn die Kathodenstrahlen auf eine Metallanode treffen. Diese später als Röntgenstrahlung bezeichnete Strahlung verlässt die Entladungsrohre, durchdringt praktisch alle Materialien und belichtet Filme. Erst später wurden Röntgenstrahlen als sehr kurzwellige elektromagnetische Wellen erkannt, die ebenfalls den Maxwell-Gleichungen unterliegen.

Joseph John Thomson schließlich hatte die Idee, die Kathodenstrahlen in einem Magnetfeld so abzulenken, dass sie auf eine Anode treffen. Nur in diesem Fall fließt ein Strom durch die Anode, nicht aber, wenn der Kathodenstrahl auf die daneben liegende Glaswand trifft. Damit war bewiesen, dass der Strahl aus negativ geladenen Teilchen besteht.

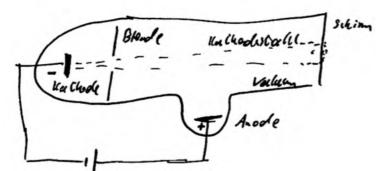


Abbildung 1.4: Aufbau einer Kathodenstrahlröhre

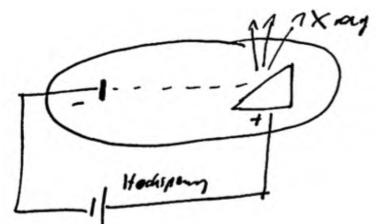


Abbildung 1.5: Aufbau einer Röntgen-Röhre

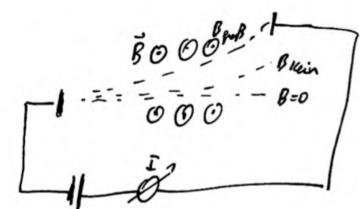


Abbildung 1.6: Ablenkung von Kathodenstrahlen im Magnetfeld

Gekreuzte E- und B-Felder

Die Ablenkung einer Ladung q mit der Geschwindigkeit v in einem Magnetfeld B aufgrund der Lorentzkraft

$$F_B = q v B \quad (1.5)$$

führt zu einer Kreisbahn mit dem Radius r

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (1.6)$$

mit der Masse m des Teilchens. Die Ablenkung im Magnetfeld hängt also von zu vielen Unbekannten ab, um eine Aussage über das Teilchen machen zu können.

J.J. Thomsons Idee war, gleichzeitig ein elektrisches Feld E senkrecht zum B-Feld anzulegen. Die Coulombkraft wirkt dann der Lorentzkraft entgegen und kann die Ablenkung kompensieren. Für den Fall der geradlinigen Ausbreitung gilt daher

$$F_B = qvB = qE = F_E \quad \text{bzw.} \quad v = \frac{E}{B} \quad . \quad (1.7)$$

Damit kann die Geschwindigkeit v bestimmt werden. Bleibt dann alles unverändert, wird nur das E-Feld abgeschaltet, so kann mit der nun bekannten Geschwindigkeit v aus der Kreisbahn das Ladungs-Masse-Verhältnis bestimmt werden

$$\frac{q}{m} = \frac{v}{rB} \quad . \quad (1.8)$$

Das Elektron

J.J. Thomson fand² für die Teilchen im Kathodenstrahl $q/m \approx 1 \cdot 10^{11} \text{ C/kg}$, etwa 1000 mal größer als der aus der Elektrolyse bekannte Wert des Wasserstoffions. Aber ob die Masse kleiner oder die Ladung größer war als beim Wasserstoffion oder beides, konnte nicht gesagt werden. Man vermutete aus der Elektrolyse, dass die Ladung quantisiert ist, aber der Zusammenhang zwischen Kathodenstrahl und Elektrolyse war nicht offensichtlich.

Thomson argumentierte, dass Kathodenstrahlen dünne Metallfilme durchdringen können, Atome jedoch nicht. Daher müssten die Kathodenstrahlen aus viel kleineren Teilchen bestehen, die wiederum Bestandteil des Atoms sind. Diese Teilchen wurden später als Elektronen bezeichnet.

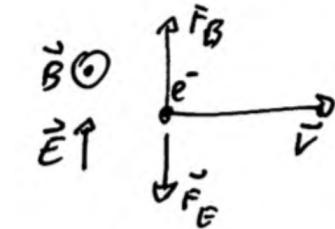


Abbildung 1.7: Kräfte auf eine bewegte Ladung

² heutiger Wert des Elektrons $q/m \approx 1.76 \cdot 10^{11} \text{ C/kg}$

Millikans Öltröpfchen-Experiment: die Elementarladung

Thomson hatte das Verhältnis q/m bestimmt, aber nicht die Bestandteile aufgelöst. Dies gelang 1906 Robert Millikan. Er ließ sehr kleine Öltröpfchen in einem Plattenkondensator schweben. Aus dem Gleichgewicht von Gewichtskraft und Coulombkraft ergibt sich

$$F_g = M g = Q E = F_C \quad \text{und} \quad Q = \frac{Mg}{E} \quad (1.9)$$

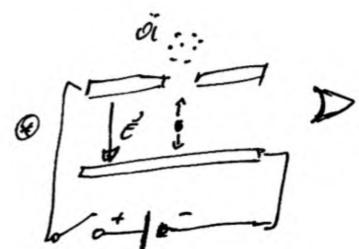


Abbildung 1.8: Skizze des Aufbaus von Millikan

mit der Masse M und der Ladung Q des Tropfens. Millikan bestimmte die Masse des Tropfens, indem er das elektrische Feld abschaltete und den Tropfen fallen ließ. Da der Tropfen sehr klein ist, erreicht er schnell die Geschwindigkeit, bei der die Schwerkraft durch die Auftriebskraft des Tropfens in der Luft, vermindert um die Reibungskraft der Bewegung in der Luft, kompensiert wird, so dass eine konstante Geschwindigkeit v erreicht wird

$$\rho_{oel} \frac{4}{3} \pi R^3 g = \rho_{luft} \frac{4}{3} \pi R^3 g - 6\pi\eta R v \quad (1.10)$$

mit dem Radius R des Tropfens und der Viskosität η von Luft und den Dichten $\rho_{luft, oel}$. Aus gemessener Geschwindigkeit v ergibt sich der Radius R des Tropfens und so seine Masse M , und daraus schließlich die Ladung Q .

Millikan untersuchte eine große Anzahl von Tropfen. Er fand heraus, dass sowohl positiv als auch negativ geladene Tropfen immer eine Ladung Q haben, die als ganzzahliges Vielfaches einer Elementarladung e dargestellt werden kann. Diese Elementarladung ist heute

$$e = 1.60 \cdot 10^{-10} C \quad . \quad (1.11)$$

Zusammen mit dem Wert für q/m ergibt sich daraus die Masse des Elektrons zu

$$m_{elec} = 9.11 \cdot 10^{-31} kg \quad . \quad (1.12)$$

Zum Weiterdenken

2. Machen Sie sich die Argumente noch einmal klar: Warum ist ein Elektron kleiner als ein Atom? Warum ist es Bestandteil eines Atoms?

Der Atomkern

Ein Atom ist also nicht unteilbar, wie die Griechen vermuteten, sondern zumindest Elektronen können aus dem Atom entfernt werden. Woraus besteht der Rest? Er muss positiv geladen sein, um die negative Ladung der Elektronen auszugleichen. Und er muss fast die gesamte Masse des Atoms ausmachen, denn die Elektronen sind ja viel leichter als die Atome.

J.J. Thomson schlug ein Modell vor, das 'Rosinenkuchenmodell': Masse und positive Ladung sind wie der Teig eines Kuchens über das ganze Atom verteilt, das eine Kugel von etwa $10^{-10} m = 1 \text{\AA}$ Durchmesser bildet. In diesem Teig sind die viel kleineren Elektronen als Rosinen eingebettet.³

Ernest Rutherford wollte 1911 dieses Modell überprüfen, indem er mit seinen Mitarbeitern Marsden und Geiger die kurz zuvor beim radioaktiven Zerfall entdeckten Alphateilchen auf eine dünne Goldfolie schoss. Alphateilchen bestehen aus zwei Protonen und zwei Neutronen, sind also doppelt positiv geladene Heliumkerne. Ihr Verhältnis q/m war schon damals bekannt.

Nach dem Thomson-Modell würde man erwarten, dass die Alphateilchen nur wenig abgelenkt werden. Die Ladungen im Atom kompensieren sich und keine kann einen großen Effekt haben. Das sieht man auch, wenn man den transmittierten Alphastrahl auf einem Schirm beobachtet.

Die Überraschung war jedoch, dass einige Alphateilchen auch in sehr hohen Winkeln abgelenkt wurden, manche fast reflektiert. Das lässt sich mit

³ Achtung: Nach heutigem Verständnis würde man den Atomkern als eine einzige Rosine in einer Elektronenwolke als Teig sehen. Das ist genau das Gegenteil des Thomson-Modells!

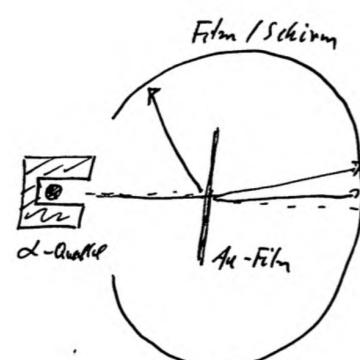


Abbildung 1.9: Skizze des Versuchsaufbaus von Rutherford

dem Thomson-Modell nicht erklären. Dazu muss die Masse (und genügend positive Ladung) in einem viel kleineren Volumen als dem des Atoms konzentriert sein. Rutherford hatte den Atomkern entdeckt. Die positive Ladung und fast die gesamte Masse sind in dem sehr kleinen Atomkern mit einem Durchmesser von etwa $10^{-14}\text{ m} = 10\text{ fm}$ konzentriert. Der Rest des Atoms ist leer. Die Elektronen spielen für dieses Streuexperiment keine Rolle, da ihre Masse viel kleiner ist als die der Alphateilchen.

Rutherford'sche Streuformel

Im Rutherford-Experiment wird die Anzahl $N(\theta)$ der um den Winkel θ abgelenkten Alphateilchen gemessen. Dabei ist die Größe des Detektors zu berücksichtigen, die durch den Raumwinkel $d\Omega$ beschrieben wird. Die Streu- effizienz wird durch den integralen Streuquerschnitt σ bzw. durch den differenziellen Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{N(\theta)}{N_0} \quad (1.13)$$

beschrieben, mit der Gesamtzahl N_0 aller Alphateilchen.

Das Rutherford-Modell kann rein klassisch modelliert werden. Man beschreibt die Bahn eines geladenen Teilchens im Coulombpotential einer punktförmigen geladenen Masse unter Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung. Da das Problem rotationssymmetrisch um die Achse Alpha- Quelle – Atomkern ist, wird nur der sogenannte Stoßparameter b berücksichtigt, der den Abstand der nicht abgelenkten Bahn des Alpha-Teilchens von dieser Symmetrieachse angibt. Man findet⁴ eine charakteristische $\sin^{-4}(\theta/2)$ -Abhängigkeit:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left(\frac{qQ}{4\pi\epsilon_0 2E_{kin}} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (1.14)$$

wobei Q und q die Ladungen des Kerns und des Alphateilchens und E_{kin} die kinetische Energie des weit vom Kern entfernten Alphateilchens sind.

Zum Weiterdenken

3. Experimentieren Sie mit der Simulation⁵ und erklären Sie Ihre Beobachtungen.
4. Wie ändert sich die Geschwindigkeit des Alpha-Teilchens zwischen Quelle und Detektor? Oder bleibt sie gleich?

Elektronenvolt

Nun ist es an der Zeit, die sehr praktische Einheit 'Elektronenvolt' einzuführen. Die Angabe einer Energie in Joule ist für makroskopische Fragestellungen sinnvoll. Deshalb wurde diese Einheit eingeführt. Für Objekte wie Atome und Kerne ist sie nicht mehr geeignet.

Wir verwenden hier die Einheit 'Elektronenvolt', abgekürzt 'eV'. Sie beschreibt die Energie ΔE , die ein Elektron aufgenommen hat, wenn es eine Potentialdifferenz von $\Delta U = 1\text{ V}$ durchlaufen hat, also

$$\Delta E = e\Delta U \quad \text{und somit} \quad 1\text{eV} = 1.60 \cdot 10^{-19}\text{ J} \quad . \quad (1.15)$$

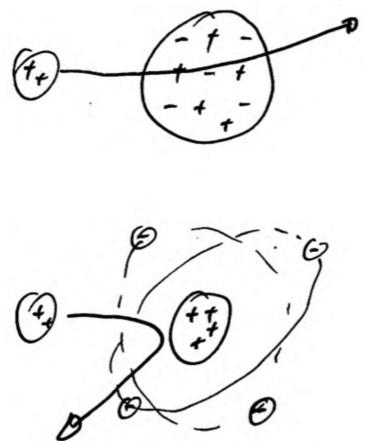


Abbildung 1.10: Die Modelle von Thomson und Rutherford sagen unterschiedliche Bahnen des Alphateilchens vorbaus.

⁴ dies ist eine Übungsaufgabe



Abbildung 1.11: Verteilung der Auftreffpunkte der Alpha-Teilchen auf einem Film im Rutherford-Versuch. Die horizontale Koordinate entspricht dem Ablenkwinkel.

⁵ Simulation 'rutherford_scattering'

Hier ist in mehrfacher Hinsicht Vorsicht geboten: Die Einheit besteht aus zwei Zeichen (wie Pa), was insbesondere in Kombination mit Kilo-, Mega-, etc. zunächst ungewohnt sein kann: $1\text{eV} = 1000\text{eV}$. Und das 'V' von Volt taucht auf, ohne dass eine Spannung beschrieben wird. Da $1\text{J} = 1\text{VAs}$ ist $1\text{eV} = 1.60 \cdot 10^{-19}\text{VAs}$, aber die beiden V haben eine unterschiedliche Bedeutung.

Aufbau des Atomkerns

Das Periodensystem der Elemente wurde 1869 von Dmitri Mendelejew vorgeschlagen. Die Position eines Elements ergibt sich aus seiner Ordnungszahl Z , die immer eine ganze Zahl ist. Sie gibt auch an, wie viele Elektronen ein Atom besitzt und, da es insgesamt ladungsneutral sein muss, wie viele positiv geladene Protonen es besitzt.

Aus der Chemie ist jedoch bekannt, dass die Masse von Elementen mit ähnlicher Ordnungszahl sehr unterschiedlich sein kann: Wasserstoff : Helium : Lithium geht in der Ordnungszahl 1:2:3, in der Masse aber wie 1:4:7.

Thomsons Experimente zur Masse geladener Ionen zeigten, dass chemisch identische Elemente mit unterschiedlichen Massen auftreten. Neon z.B. überwiegend mit der 20-fachen Masse des Wasserstoffs, in geringen Anteilen aber auch mit der 22-fachen und noch seltener mit der 21-fachen Masse.

Erst die Entdeckung des Neutrons im Jahr 1932 brachte Klarheit. Neutronen sind ungeladene Teilchen mit einer sehr ähnlichen Masse wie die Protonen. Die chemischen Elemente existieren in verschiedenen *Isotopen*, die den gleichen Platz im Periodensystem einnehmen (gleiche Ordnungszahl Z , d.h. gleiche Elektronen- bzw. Protonenzahl), aber unterschiedliche Massen, d.h. unterschiedliche Neutronenzahlen haben.

Man unterscheidet die Isotope nach ihrer Massenzahl $A = Z + N$ mit der Neutronenzahl N . Die oben genannten Neonisotope sind also ^{20}Ne , ^{22}Ne und ^{21}Ne . Die Ordnungszahl verbirgt sich im chemischen Symbol Ne, da alle Neonatome immer 10 Protonen besitzen. Dieses $Z = 10$ definiert den Namen 'Neon'.

Zum Weiterdenken

5. Vollziehen Sie die hier angegeben Zahlenwerte im Periodensystem und in einer Isotopentafel nach!
6. Welche anderen Isotope von Neon gibt es?

Grenzen der klassischen Physik

Die Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts durchgeführten Experimente waren beeindruckend und zeigten den Aufbau der Atome. Vieles konnte jedoch nicht erklärt werden. Das Problem der diskreten Atomspektren und des breiten Schwarzkörperspektrums wurde bereits erwähnt. Aber auch das Rutherford'sche Atommodell hat einen Pferdefuß: Nach der Maxwell-schen Theorie der Elektrodynamik müsste eine Ladung, die sich beschleunigt bewegt, eine Quelle elektromagnetischer Strahlung sein. Eine Kreisbewegung

ist eine beschleunigte Bewegung, ein kreisendes Elektron müsste also Energie verlieren und in kürzester Zeit in den Atomkern stürzen. Dies scheint nicht der Fall zu sein, aber warum nicht?

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Literatur

- Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).
- Haken, H. und H.C. Wolf (2004). *Atom- und Quantenphysik*. Springer. [↗](#).
- Halliday, David (2020). *Halliday Physik für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge*. Hrsg. von Robert Resnick, Jearl Walker und Stephan W. Koch. Weinheim: Wiley-VCH. [↗](#).
- Knight, Randall Dewey (2023). *Physics for scientists and engineers*. Fifth edition. Pearson. [↗](#).

Kapitel 2

Quantisierung

Markus Lippitz
9. Oktober 2024

Überblick

Verschiedene Experimente haben gezeigt, dass die Energie eines Atoms oder eines Lichtstrahls *quantisiert* ist, d.h. nur diskrete, wohldefinierte Werte annehmen kann. Die allermeisten Energien sind nicht möglich. In diesem Kapitel diskutieren wir diese Experimente und interpretieren ihre Ergebnisse:

- Der *Photoeffekt*, also das Herauslösen einzelner Elektronen aus einem Metall durch Licht, ist der zentrale Schritt zur Quantenhypothese des Lichts. Für seine Erklärung erhielt Einstein den Nobelpreis.
- Historisch gesehen hatte bereits Max Planck die Quantisierung eingeführt, um die *Schwarzkörperstrahlung* zu erklären.
- Über Louis de Broglie kommen wir zu den *Materiewellen*, also zu einer wellenartigen Beschreibung von Objekten, die wir sonst als Teilchen auffassen.
- Schließlich verwenden wir diese Materiewellen im *Bohrschen Atommodell*, um endlich das Wasserstoffspektrum zu erklären.

Leider funktioniert das nur für Wasserstoff gut, so dass wir ein noch besseres Modell brauchen, was dann in den nächsten Kapiteln folgt. Dieses Kapitel entspricht in seinem Aufbau dem Kapitel 38 von Knight, 2023. Gute andere Darstellungen finden sich in Halliday, 2020, Demtröder, 2016 und Haken und Wolf, 2004. Populärwissenschaftliche Darstellungen finde sich in Tegmark und Wheeler, 2001 und Albert und Galchen, 2009.

Der Photoelektrische Effekt

Das zentrale und wichtige Experiment, das zur Quantenhypothese der Photonen führte, war der photoelektrische Effekt¹. Bereits 1887 war bekannt, dass ultraviolettes Licht eine negativ geladene Platte eines Elektrometers entlädt, wobei Elektronen aus der Platte austreten.² Phillip Lenard hat dieses Experiment verfeinert. Die ehemals negativ geladene Platte bildet als



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

¹ Auch Photoeffekt bzw. genauer äußerer Photoeffekt genannt

² Diese austretenden Elektronen werden manchmal Photoelektronen genannt, sind aber völlig identisch mit allen anderen Elektronen.

Kathode zusammen mit einer Anode und einer Spannungsquelle einen Stromkreis. Die beiden Elektroden sind in einem Vakuumkolben eingeschlossen. Ein Gas spielt also keine Rolle. Wenn Licht auf die Kathode fällt, fließt ein Strom durch den Stromkreis, der gemessen werden kann. Dieser Strom muss also von den Elektronen getragen werden, die sich im Glaskolben von links nach rechts und damit im Uhrzeigersinn durch den Aufbau in Abbildung 2.1 bewegen³ (technische Stromrichtung entgegen dem Uhrzeigersinn). Ohne Licht gibt es keine austretenden Elektronen und damit keinen Strom.

Lenard untersuchte 1902 den Zusammenhang zwischen der Potentialdifferenz ΔV der Spannungsquelle und der Stromstärke I im Stromkreis und den Einfluss der Lichtintensität und -frequenz $\nu = c/\lambda$. Er fand

1. Der Strom I ist proportional zur Lichtintensität.
2. Es gibt keine Verzögerung zwischen dem Einschalten des Lichtes und dem Beginn des Stromflusses.
3. Es gibt eine minimale Frequenz ν_0 des Lichts, bzw. eine maximale Wellenlänge. Nur wenn das Licht diese Frequenz überschreitet (also blauer ist) fließt Strom. Dies kann nicht durch eine höhere Intensität kompensiert werden.
4. Die minimale Frequenz ν_0 hängt von der Art des Metalls in der Kathode ab.
5. Die Stromstärke I nimmt bei kleinen positiven Spannungen etwas zu. Bei großen Spannungen nimmt sie nicht mehr zu. Bei negativer Spannung wird die Stromstärke kleiner, bis bei einer Spannung $V = -V_{stop}$ kein Strom mehr fließt (V_{stop} ist hier also als positiv definiert).
6. Diese Grenzspannung V_{stop} ist unabhängig von der Lichtintensität.

Aus Sicht der klassischen Physik liefert die elektromagnetische Welle Energie, die im Metall in Form von Wärme gespeichert wird. Dies führt dazu, dass einige Elektronen die Austrittsarbeit überwinden und das Metall verlassen können. Dies wird als Glühemission bezeichnet und wurde beispielsweise in Röhrenfernsehgeräten genutzt.

Die Austrittsarbit W ist für jedes Metall unterschiedlich. Die meisten Metalle schmelzen, bevor eine nennenswerte Anzahl von Elektronen die Austrittsarbit überwinden kann. Wolfram⁴ besitzt eine geeignete Kombination aus Austrittsarbit und hohem Schmelzpunkt und wird daher häufig als Glühwendel verwendet.

Einfache Berechnungen zeigen, dass die Energie eines Lichtstrahls auf zu viele Elektronen verteilt wird, so dass jedes Elektron sehr lange Energie sammeln müsste, um die Austrittsarbit zu überwinden. Oder die Lichteinstrahlung konzentriert sich auf wenige Atome, die dann zu heiß werden. Es muss sich also beim Photoeffekt um etwas anderes als eine Glühemission handeln.

Bedeutung der Stop-Spannung

Welche Information kann aus der Stopspannung V_{stop} gewonnen werden? Die Austrittsarbit W ist die Energie, die mindestens aufgewendet werden

³ Simulation 'Photoelectric_Effect'

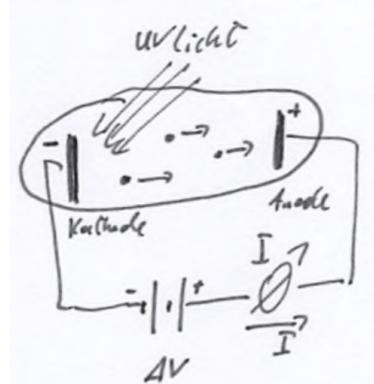


Abbildung 2.1: Skizze des Versuchsaufbaus zum Photoeffekt

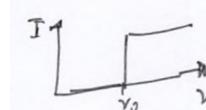


Abbildung 2.2: Es gibt eine Grenzfrequenz ν_0 , unterhalb derer kein Strom detektiert wird.

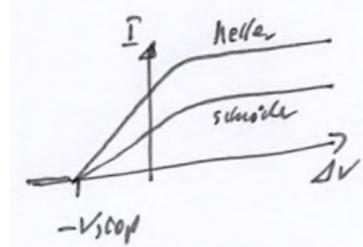


Abbildung 2.3: Es gibt eine Stop-Spannung $-V_{stop}$, unterhalb derer kein Strom detektiert wird.

⁴ Schmelzpunkt 3422 °C, Austrittsarbit 4.5 eV, mit Thorium 3.4 eV

muss, um ein Elektron aus dem Metall zu entfernen. Wird einem Elektron die Energie E_{elec} zugeführt, so hat es außen maximal die Energie

$$E_{kin}^{max} = E_{elec} - W \quad (2.1)$$

die allein in der Bewegung des Elektrons steckt. Die freigesetzten Elektronen haben also eine Geschwindigkeitsverteilung, deren obere Grenze durch die Austrittsarbeit W bestimmt wird.

Je nach Potentialunterschied zwischen Kathode und Anode bewegen sich die austretenden Elektronen auf unterschiedlichen Bahnen. Eine positive Anode zieht Elektronen an. Mit zunehmender Anziehungs kraft wandern auch Elektronen zur Anode, die sich ursprünglich in eine andere Richtung bewegt haben. Ab einer bestimmten Potentialdifferenz werden jedoch alle Elektronen gesammelt und der Strom erreicht einen Maximalwert.

Eine negative Anode stößt die Elektronen ab. Die Elektronen müssen gegen den Potentialberg laufen. Je negativer die Potentialdifferenz, d.h. je positiver V_{stop} , desto weniger Elektronen gelangen zur Anode. Die letzten Elektronen, die es noch zur Anode schaffen, sind die mit der maximalen kinetischen Energie, eben die mit E_{kin}^{max} . Die Stoppspannung V_{stop} ist also durch die Austrittsarbeit W gegeben, wenn man die zugeführte Energie E_{elec} kennt:

$$V_{stop} = \frac{E_{kin}^{max}}{e} = \frac{E_{elec} - W}{e} \quad . \quad (2.2)$$

Dies nennt man darum Gegenfeldmethode.

Klassische Deutung des Photoeffekts

Aus Sicht der klassischen Physik ist Beobachtung 1, d.h. die Intensitätsabhängigkeit, gut erklärbar. Beobachtung 5 kann ebenfalls mit der Austrittsarbeit erklärt werden. Für die Grenzfrequenz ν_0 des Lichts und die Tatsache, dass diese auch durch hohe Lichtintensitäten nicht verschoben werden kann, gibt es kein klassisches Modell. Auch die Stoppspannung sollte klassischerweise von der Lichtintensität und damit von der Temperatur der Elektronen abhängen. Schließlich kann, wie oben diskutiert, das sofortige Einsetzen des Stromflusses nicht klassisch erklärt werden.

Zum Weiterdenken

1. Schätzen Sie ab, wie groß die Energie pro Elektron wäre, wenn die Energie eines Lichtstrahls gleichmäßig auf alle Elektronen eines Metalls innerhalb der Eindringtiefe verteilt wäre.
2. Schätzen Sie ab, wie heiß ein Metall sein muss, damit eine nennenswerte Anzahl von Elektronen durch Glühemission freigesetzt wird.

Einstins Quantenhypothese

Im Jahr 1905, dem 'annus mirabilis', veröffentlichte Albert Einstein 4 wichtige Artikel:

1. Die Erklärung des photoelektrischen Effekts, die wir hier besprechen werden und für die er 1921 den Nobelpreis erhielt (Einstein, 1905b).

2. Die Erklärung der Brownschen Bewegung mit der Diffusionskonstante $D = \mu k_b T$ (Einstein, 1905a).
3. Die spezielle Relativitätstheorie (Einstein, 1905c)
4. Die Masse-Energie-Äquivalenz mit $E = mc^2$ (Einstein, 1905d)

Der entscheidende Punkt bei der Erklärung des Photoeffektes war die Annahme, dass die Energie einer Lichtwelle quantisiert ist. Es gibt eine kleinste mögliche Energiemenge und alles andere sind ganzzahlige Vielfache davon. Dieses Lichtquantum nennt man heute *Photon*. Es bewegt sich mit Lichtgeschwindigkeit. Die Energie E eines Photons hängt von der Frequenz ν der Lichtwelle ab

$$E = h\nu \quad \text{mit} \quad h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ eV s} \quad (2.3)$$

mit der Planckschen Konstanten h .

Neben dieser Annahme der Quantelung der Energie sind noch zwei weitere nötig: Die Absorption und Emission von Licht erfolgt immer in ganzen Quanten, die bei der Absorption vernichtet und bei der Emission erzeugt werden. Und die Energie wird immer auf genau ein Elektron übertragen, nicht auf mehrere.

Für diese Quantenhypothese gibt es keine klassische Entsprechung. Wie wir sehen werden, reicht sie aber aus, um den Photoeffekt zu erklären.

Auf das Metall trifft Licht der Frequenz ν . Jedes Photon hat dabei die Energie $E = h\nu$. Bei der Absorption wird diese Energie auf genau ein Elektron übertragen. Wenn sie ausreicht, um die Austrittsarbeit zu leisten ($h\nu > W$), kann das Elektron das Metall verlassen. Für die Grenzfrequenz des Lichtes gilt dann

$$\nu > \nu_0 = \frac{W}{h} \quad . \quad (2.4)$$

Dies ist eine scharfe Grenze, wie im Experiment beobachtet.

Höhere Lichtintensität bedeutet mehr Photonen, nicht Photonen mit höherer Energie. Es können also mehr Elektronen austreten, es kann mehr Strom fließen, aber nur, wenn die Grenzfrequenz überschritten wird, der Prozess also für ein einzelnes Photon ablaufen kann.

Die Stoppspannung V_{stop} ergibt sich aus der Energiedifferenz des Photons und der Austrittsarbeit, d.h.

$$V_{stop} = \frac{h\nu - W}{e} \quad . \quad (2.5)$$

Sie ist also insbesondere nicht von der Lichtintensität abhängig.

Schließlich ist die Absorption instantan. Das Elektron nimmt die Energie des Photons sofort auf, es kann sofort austreten und es gibt keine Zeitverzögerung zwischen dem Einfangen des Lichtes und dem Beginn des Stromflusses.

Die Quantenhypothese von Albert Einstein kann also den Photoeffekt vollständig erklären. Sie gilt als Startschuss für die moderne Physik.

Nebenbemerkung Auch nach unserer heutigen Überzeugung ist die Energie in einem Lichtstrahl in Photonen quantisiert, und auch alle anderen Annahmen finden heute noch Zustimmung. Wenn man aber genau ist, braucht man

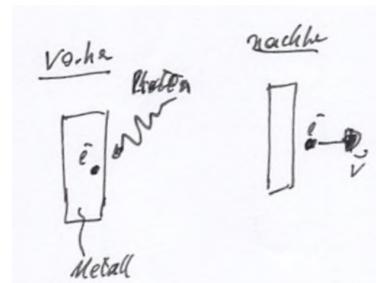


Abbildung 2.4: Ein Photon wird vernichtet und ein Elektron tritt aus dem Metall aus.

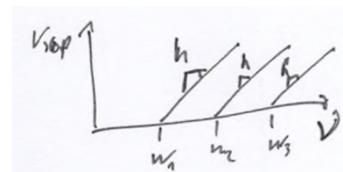


Abbildung 2.5: Stop-Spannung als Funktion der Frequenz ν für 3 verschiedene Metalle.

die Annahme der Quantisierung des *Lichtfeldes* nicht zur Erklärung des Photoeffekts. Es genügt, dass das *Elektron* der Quantenmechanik unterliegt. In den üblichen Vorlesungen und Büchern über Quantenmechanik wird das Elektron als quantenmechanisches Objekt mit Operatoren beschrieben, aber das Lichtfeld bleibt klassisch. Dies wird als '1. Quantisierung' bezeichnet und führt z.B. zu Fermis Goldener Regel, die auch den Photoeffekt beschreibt. Erst in der '2. Quantisierung' wird auch das Lichtfeld quantisiert und es werden Effekte beschrieben, die nur durch Photonen erklärt werden können, z.B. 'Anti-Bunching'.

Plancks Erklärung der Schwarzkörperstrahlung

Hier reiche ich Max Plancks Erklärung der Schwarzkörperstrahlung nach. Er hat sie 1900 veröffentlicht und sie war die Grundlage für Einsteins Quantenhypothese. Max Planck nahm auch an, dass die Energie einer Lichtwelle gequantelt ist, ohne jedoch wirklich von Quanten als Objekten zu sprechen.

Modendichte eines Resonators

Zunächst müssen wir die Modendichte einführen und berechnen. Diese Art der Berechnung wird später in der Festkörperphysik an verschiedenen Stellen immer wieder vorkommen.

Wir betrachten einen verspiegelten quaderförmigen Hohlraum der Kantenlänge L . In ihm bilden sich wie in einem Resonator stehende Lichtwellen aus. Für die Wellenlänge λ muss gelten

$$L = n_x \frac{\lambda}{2} \quad \text{bzw.} \quad k_x = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{n_x \pi}{L} \quad (2.6)$$

mit $n_x > 0$. Der Wellenvektor \mathbf{k} hat drei Komponenten

$$k = |\mathbf{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{\pi}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \quad . \quad (2.7)$$

Im dreidimensionalen k -Raum sind die möglichen Werte von \mathbf{k} also die Punkte auf einem kubischen Gitter mit dem Abstand der Gitterpunkte π/L , wobei nur der positive Oktant erlaubt ist, also $n_{x,y,z} > 0$. Diese Punkte sind die *Moden* des Resonators bzw. der Hohlraums. Um jeden Punkt gibt es ein würzelförmiges Volumen $(\pi/L)^3$, bzw. die Dichte der Punkte im k -Raum ist $(L/\pi)^3$.

Die Frequenz ν der Lichtwelle ist proportional zu k :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{c k}{2\pi} \quad . \quad (2.8)$$

Alle Moden im Frequenzintervall $(\nu, \nu + d\nu)$ liegen also in einer achtel 'Orangenschale' mit Radius $k = 2\pi\nu/c$ und Dicke $dk = 2\pi d\nu/c$ (Abb. 2.6). Die Anzahl der Moden ist damit Volumen geteilt durch Dichte, also

$$Nd\nu = \frac{4\pi k^2 dk}{8(L/\pi)^3} \quad (2.9)$$

und die *Modendichte* im Frequenzraum, normiert auf das Volumen,

$$n(\nu)d\nu = \frac{Nd\nu}{V} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \quad (2.10)$$

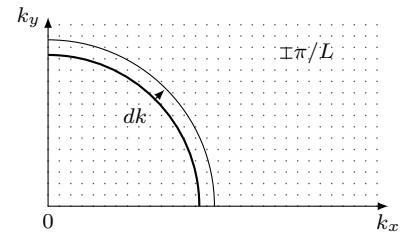


Abbildung 2.6: Moden sind im k -Raum äquidistant und können so leicht gezählt werden.

wobei ein zusätzlicher Faktor 2 wegen den beiden Polarisationsrichtungen des Lichts hinzugekommen ist. Für höhere Frequenzen ν bzw. kürzere Wellenlängen λ gibt es also quadratisch mit ν mehr Möglichkeiten, stehende Wellen in einem gegebenen Frequenzintervall $(\nu, \nu + d\nu)$ zu finden.

Rayleigh-Jeans-Modell

Ein verspiegelter Hohlraum ist ein Schwarzkörper, wenn das Loch im Hohlraum klein genug ist. Das Lichtfeld im Inneren befindet sich dann im thermischen Gleichgewicht mit den Wänden der Temperatur T . Das vom Hohlraum emittierte Spektrum ist gleich der Modendichte multipliziert mit der mittleren Energie pro Mode.

In der klassischen Physik beträgt die mittlere Energie $k_b T$ pro Mode⁵, das Spektrum ist also

$$w(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_b T d\nu . \quad (2.11)$$

Dies ist das Rayleigh-Jeans-Gesetz, das den langwelligen Teil des Spektrums des schwarzen Körpers gut beschreibt. Problematisch ist aber die ν^2 -Abhängigkeit, die zur Divergenz der emittierten Leistung führt.

⁵ weil 2 Freiheitsgrade

Planck: Quantisierung !

Max Planck nahm an, dass die Energie pro Mode ein Vielfaches von $h\nu$ sein muss, also

$$E = n h \nu \quad (2.12)$$

mit der von ihm eingeführten Konstanten h . Es handelt sich also um eine Leiter äquidistanter Zustände. Die Besetzungswahrscheinlichkeit $p(E)$ ist wie in der Thermodynamik durch die Boltzmann-Verteilung gegeben.

$$p(E) = \frac{e^{-\frac{E}{k_b T}}}{Z} \quad (2.13)$$

wobei die Zustandssumme Z so gewählt wird, dass das Integral über p eins ergibt. Damit ist das Spektrum

$$w(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \sum_n n h \nu p(nh\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_b T}} - 1} d\nu . \quad (2.14)$$

Dieses *Plancksche Strahlungsgesetz* beschreibt die Schwarzkörperstrahlung vollständig.

Nebenbemerkung Heute bezeichnet man Photonen als Bosonen, also als Quantenteilchen mit ganzzahligem Spin, die der Bose-Einstein-Statistik unterliegen. Für solche Teilchen gilt anstelle der Boltzmann-Statistik die Besetzungswahrscheinlichkeit

$$p_{BE}(E) = \frac{1}{Z} \frac{1}{e^{\frac{E}{k_b T}} - 1} . \quad (2.15)$$

Damit kann das Spektrum als Zustandsdichte mal Besetzungswahrscheinlichkeit mal Energie pro Photon geschrieben werden, d.h.

$$w(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h \nu p_{BE}(h\nu) d\nu . \quad (2.16)$$

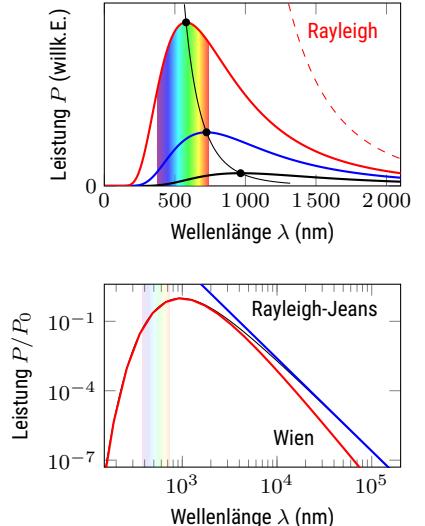


Abbildung 2.7: Schwarzkörperspektren in linearer und logarithmischer Darstellung.

Wiensches Strahlungsgesetz

Das Wiensche Strahlungsgesetz ergibt sich historisch rückblickend aus dem Planckschen Strahlungsgesetz für Photonenergien viel größer als die thermische Energie, also $h\nu \gg k_b T$ und damit

$$w(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{k_b T}} d\nu \quad . \quad (2.17)$$

Wien hat dies natürlich ohne die Plancksche Konstante geschrieben, sondern mit der Wienschen Verschiebungskonstante b :

$$b = \frac{hc}{xk_b} \quad (2.18)$$

und $x \approx 4.965$ der Nullstelle eine Gleichung, die das Maximum des Spektrums bestimmt.⁶

⁶ siehe engl. Wikipedia

Photonen

Photonen sind die Quanten des Lichtfeldes. Aber was bedeutet das? Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften elektromagnetischer Wellen ist die Möglichkeit der Interferenz. Für Licht zeigt sich dies zum Beispiel im Young'schen Doppelspalteperiment. Auf einem Schirm in einem Abstand hinter zwei eng benachbarten Spalten findet man ein charakteristisches Interferenzmuster.⁷ Dieses Muster ist unabhängig von der Intensität des einfallenden Lichtstrahls. Weniger intensives Licht erzeugt nur ein dunkleres Muster. Es kann sein, dass man mit der Kamera länger belichten muss, um noch etwas erkennen zu können.

Inzwischen gibt es Kameras, die einzelne Photonen detektieren können. Immer dann, wenn innerhalb der Belichtungszeit ein Photon detektiert wurde, erscheint an dieser Stelle im Bild ein heller Bildpunkt. Alle anderen Pixel, an denen kein Photon absorbiert wurde, bleiben dunkel. Abbildung 2.8 zeigt (simulierte) Bilder mit unterschiedlichen Belichtungszeiten. Bei kurzen Belichtungszeiten werden insgesamt nur wenige Photonen detektiert. Diese scheinen zufällig über das Bild verteilt zu sein. Mit zunehmender Belichtungszeit erkennt man jedoch, dass sich die Detektionspunkte gruppieren und somit das typische Interferenzmuster entsteht.

Für jedes einzelne Photon ist es also zufällig, wo wir es nachweisen. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist jedoch nicht konstant, sondern wird durch das Interferenzmuster bestimmt. Es gibt Orte, an denen es viel wahrscheinlicher ist, ein Photon zu detektieren, als an anderen. An einigen Stellen ist die Wahrscheinlichkeit sogar Null, an den Nullstellen des Interferenzmusters.

Man kann das Experiment auch bei so geringer Lichtintensität durchführen, dass sich zu jedem Zeitpunkt höchstens ein Photon im Versuchsaufbau befindet, das nächste also erst dann die Lichtquelle verlässt, wenn das letzte bereits detektiert wurde. Trotzdem entsteht das Interferenzmuster. Dieses eine Photon muss also irgendwie wissen, dass es zwei Spalte gibt, obwohl es als Teilchen nur durch einen Spalt fliegen kann. Das ist nicht wirklich intuitiv und wird *Welle-Teilchen-Dualismus* genannt. Ein Photon ist sowohl eine Welle als auch ein Teilchen. Unsere Bilder 'Welle' und 'Teilchen' reichen nicht aus, um Photonen wirklich zu beschreiben. Aber wir haben keine besseren.

⁷ Simulation 'Quantum_Wave_Interference'

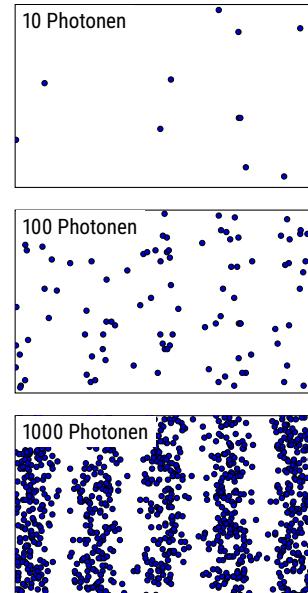


Abbildung 2.8: Ein Interferenzmuster baut sich aus einzelnen Detektionsereignissen auf.

Compton-Streuung

Ob es Photonen wirklich 'gibt' oder ob sie nur ein gutes Modell sind, um die Absorption von Lichtwellen zu beschreiben, ist eine fast philosophische Frage, die auch in der Physik unterschiedlich beantwortet wird. Das wohl überzeugendste Argument für die Existenz des Photons als Teilchen ist das Streuexperiment von Arthur Compton. Er untersuchte 1922 die Ablenkung hochenergetischer Röntgenphotonen beim Auftreffen auf einen Festkörper. Dabei stellte er fest, dass sich nicht nur die Richtung, sondern auch die Wellenlänge der Photonen zu längeren Wellenlängen hin ändert. Das ist so, als ob ein grüner Laserpointer plötzlich rot wird, nachdem er an eine Wand gestrahlt wurde.

Dieser Effekt kann als Kollision zweier punktförmiger Teilchen 'Photon' und 'Elektron' mit Energie- und Impulserhaltung unter Berücksichtigung des relativistischen Energie-Impulssatzes beschrieben werden. Vor dem Stoß ist das Elektron in Ruhe, danach hat es (relativistische) kinetische Energie. Die Energieerhaltung ist somit

$$h\nu_0 = h\nu_s + E_{kin} = h\nu_s + \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} - m_0 c^2 = h\nu_s + (m - m_0)c^2 \quad . \quad (2.19)$$

Eine elektromagnetische Welle hat auch nach klassischem Verständnis einen Impuls. Dieser muss sich also in den Photonen wiederfinden. Der Impuls p eines Photons ist

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad \text{bzw.} \quad p = \hbar k = \frac{\hbar}{\lambda} = \frac{h\nu}{c} \quad . \quad (2.20)$$

Die Impulserhaltung schreibt sich also als

$$\hbar \mathbf{k}_0 = \hbar \mathbf{k}_s + \mathbf{p}_e = \hbar \mathbf{k}_s + \frac{m_0 \mathbf{v}}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad . \quad (2.21)$$

Man quadriert die Energie- und die Impulsgleichung und setzt sie ineinander ein. Mit den Winkel ϕ zwischen Einfalls- und Streurichtung erhält man

$$\nu_0 - \nu_s = \frac{h}{m_0 c^2} \nu_0 \nu_s (1 - \cos \phi) \quad (2.22)$$

bzw. durch Umschreiben nach Wellenlängen die *Compton-Streuformel*

$$\lambda_s - \lambda_0 = \lambda_C (1 - \cos \phi) \quad \text{mit} \quad \lambda_C = \frac{h}{m_0 c} = 2.42 \cdot 10^{-12} \text{m} \quad . \quad (2.23)$$

Die Konstante λ_C nennt man *Compton-Wellenlänge* des Elektrons.

Materiewellen

Der Welle-Teilchen-Dualismus funktioniert auch umgekehrt. Wir können nicht nur einer klassischen Welle Teilcheneigenschaften zuschreiben, wie es bei Photonen der Fall ist, sondern wir können auch bei klassischen Teilchen Welleneigenschaften finden. Diese Symmetriedecke hatte Louis de Broglie im Jahre 1924. Ohne experimentelle Belege, rein aus der Analogie zu den 19 Jahren zuvor von Einstein eingeführten Photonen, postulierte er eine heute *de-Broglie-Wellenlänge* genannte Größe, ausgehend von Gl. 2.20

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}} \approx \frac{hc}{E} \quad (2.24)$$

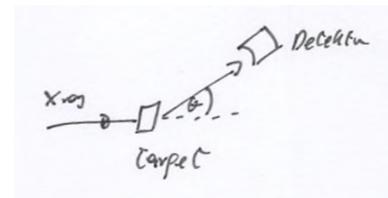


Abbildung 2.9: Versuchsaufbau zur Compton-Streuung

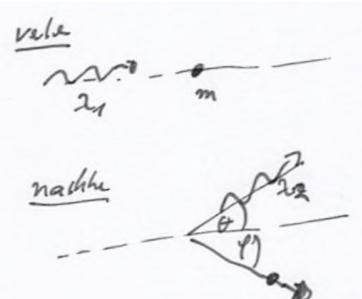


Abbildung 2.10: Kollision von Photon und Elektron.

wobei im letzten Schritt für relativistische Teilchen angenommen wird, dass ihre Energie E viel größer als die Ruheenergie ist.

Lassen Sie uns ein paar Zahlen einsetzen. Ein Elektron, das in einem Kondensator mit einer Potentialdifferenz von 1V beschleunigt wird, hat eine Energie von 1 eV und eine Geschwindigkeit von etwa $5.9 \cdot 10^5$ m/s. Das ist schnell für unsere Verhältnisse. Aber für ein Elektron sind sowohl die Energie als auch die Geschwindigkeit klein. Die zugehörige de Broglie-Wellenlänge ist 1.2 nm, ähnlich der Wellenlänge von Röntgenstrahlen und immer noch zehnmal größer als die typischen Abstände in einem Kristallgitter.

1926 konnten Clinton Davisson und sein Assistent Lester Germer zeigen, dass Elektronen tatsächlich Welleneigenschaften besitzen. Ein Elektronenstrahl trifft auf einen Nickelkristall. Die Reflexion zeigt ein Interferenzmuster, das aus der Wellenlänge des Elektrons und dem Gitterabstand des Nickels berechnet werden kann. Letzterer war damals aus der Röntgenbeugung gut bekannt. Davisson erhielt dafür 1937 den Nobelpreis.

Mit zunehmender Masse wird die de Broglie-Wellenlänge kleiner. Bei massereicheren Objekten wird es daher schwieriger, Welleneigenschaften zu beobachten. Man kann aber Atome, Moleküle und Proteine durch eine Art Doppelspalt schicken und dann ihre Interferenz beobachten. Einige Forschungsgruppen verfolgen die Idee, kleine Viren mit sich selbst zur Interferenz zu bringen.

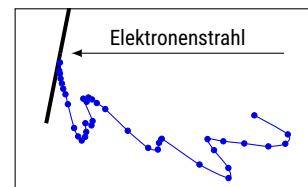


Abbildung 2.11: Beugung eines Elektronenstrahls an einem Nickel-Kristall. Daten aus Davisson und Germer, 1927.

Teilchen im Kasten

Materiewellen, also die Welleneigenschaften von Teilchen, haben eine wichtige Konsequenz: Damit sind auch die Energien, die ein Teilchen annehmen kann, quantisiert und nicht mehr kontinuierlich wählbar. So wie ein Lichtstrahl aus einer ganzzahligen Anzahl von Photonen bestehen muss und damit die Energie quantisiert ist, kann ein Teilchen (in sehr vielen Situationen) nur bestimmte Energien annehmen.

Betrachten wir das einfachste Beispiel: ein Teilchen in einem Kasten. Wir nehmen einen Kasten der Länge L an, in dem sich ein Teilchen befinden soll. Die Wände des Kastens sind undurchlässig. Die beiden anderen Raumrichtungen spielen keine Rolle, es handelt sich also um einen eindimensionalen Kasten. Im klassischen Fall bewegt sich das Teilchen im Kasten mit einer bestimmten Geschwindigkeit und wird an jeder Wand reflektiert. Dabei soll es keine Energie verlieren, so dass sich nur das Vorzeichen der Geschwindigkeit ändert. Die Gesamtenergie bleibt erhalten und kann im klassischen Fall einen beliebigen Wert annehmen.

Nimmt man jedoch eine Materiewelle zur Beschreibung des Teilchens, so hat diese Welle die de Broglie Wellenlänge λ_{dB} . Diese Welle wird an den Wänden des Kastens reflektiert und es bilden sich Knoten an den Wänden und eine stehende Welle. Dies ist nur bei bestimmten Wellenlängen λ_n möglich

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad . \quad (2.25)$$

Die de Broglie-Wellenlänge muss dieser Wellenlänge entsprechen: $\lambda_{dB} = \lambda_n$, woraus sich eine Bedingung für die Geschwindigkeit ergibt

$$v_n = n \frac{\hbar}{2Lm} \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.26)$$

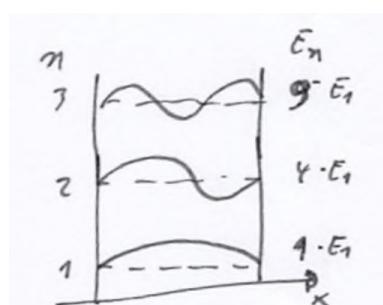


Abbildung 2.12: Teilchen im Kasten: Wellenfunktionen und Energien

und das Teilchen nur diskrete Energien annehmen kann

$$E_n = \frac{1}{2}mv_n^2 = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (2.27)$$

Die Energie ist quantisiert

$$E_n = n^2 E_1 \quad \text{mit} \quad E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} . \quad (2.28)$$

Die E_n werden als Energieniveaus und n als Quantenzahl bezeichnet. Für das Teilchen im Kasten gibt die Quantenzahl die Anzahl der Bäuche der stehenden Welle an.

Was ist passiert? Durch die Einschränkung der Bewegung (engl. confinement) des Teilchens auf den Kasten der Länge L sind diskrete Energieniveaus entstanden. Das Teilchen kann nun nur noch bestimmte Geschwindigkeiten annehmen. Ein freies Teilchen, das sich nicht in einem Kasten befindet, kann weiterhin beliebige Energien annehmen. Die fundamentale Energie ist $E_1 \propto 1/L^2$. Je größer der Kasten, desto näher liegen die Energieniveaus beieinander. Für makroskopische Kästen ist die Quantisierung also nicht mehr erkennbar.

Bohrsches Atommodell

Im letzten Kapitel haben wir gesehen, wie das Rutherford-Modell den Aufbau eines Atoms beschreibt und damit die Streuexperimente mit Alphateilchen erklärt. Einsteins Vorstellung von Photonen als Lichtquanten erklärt den Photoeffekt, aber die diskreten Linien in den Absorptions- und Emissionsspektren atomarer Gase waren noch nicht verstanden. Eigentlich lag die Idee auf dem Tisch: Wenn Licht nur als Quanten existiert und Atome Licht absorbieren und emittieren, dann muss auch die Energie im Atom quantisiert sein. Das war die Idee von Niels Bohr im Jahr 1913.

Im Bohrschen Atommodell machte er folgende Annahmen

1. Im Rutherford-Modell sind nur bestimmte Bahnen erlaubt, auf denen ein Elektron den Atomkern umkreist. Diese erlaubten Bahnen sind stationär, d.h. für immer stabil. Insbesondere strahlt ein Elektron auf einer solchen Bahn keine Energie ab.
2. Jede stationäre Bahn hat eine wohldefinierte, diskrete Energie E_n . Man kann die Bahnen nach dieser Energie sortieren und so n als Quantenzahl verwenden.
3. Ein Atom macht einen *Quantensprung*, wenn es von einem stationären Zustand in einen anderen übergeht. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen entspricht der Energie des Photons, das dabei emittiert oder absorbiert wird. Energie kann aber auch in Form von Stößen auf andere Atome übertragen werden.

Für die Energie $h\nu$ der absorbierten oder emittierten Photonen, d.h. für die Frequenz ν der Linien in den Spektren gilt also

$$h\nu = \Delta E_{Atom} = |E_f - E_i| \quad (2.29)$$

wenn das Atom zwischen Zuständen mit den Quantenzahlen i nach f wechselt.

Diese Postulate haben weitreichende Konsequenzen:

Materie ist stabil Im Grundzustand gibt es keine energetisch niedrigeren Zustände. Das Atom kann seine Energie nicht weiter absenken und bleibt für immer in diesem Zustand.

Diskretes Spektrum Die absorbierten oder emittierten Photonen müssen mit ihrer Energie zu den Abständen zwischen den Energieniveaus des Atoms passen. Alles andere würde die Energieerhaltung verletzen.

Emissionsspektrum In einer Gasentladungsrohre werden die Atome durch Kollisionen untereinander angeregt. Aus einem solchen angeregten Zustand emittiert das Atom Photonen mit Frequenzen, die den Sprüngen in tiefere Zustände entsprechen.

Absorptionsspektrum Damit ein Atom ein Photon mit der Frequenz $\nu = |E_f - E_i|$ absorbieren kann, muss es sich im Zustand mit der Quantenzahl i befinden. Im Dunkeln befindet es sich aber früher oder später immer im Grundzustand $i = 1$. Absorptionsübergänge gehen daher nur von diesem Zustand aus. Emissionsübergänge führen ebenfalls auf diesen Zustand zurück, aber auch auf viele andere Zustände. Daher sind die Linien in Absorption eine Untermenge der Linien in Emission.

Elemente Die erlaubten Bahnen und ihre Energien sind für jedes Element charakteristisch und damit auch die Spektrallinien.

Energiezustandsdiagramm

Ein Energieniveau-Diagramm ist ein wichtiges Hilfsmittel, um den Überblick über die Energieniveaus eines Quantensystems und die möglichen Übergänge zwischen den Niveaus zu behalten. Es besteht nur aus einer Achse, der Energie, die vertikal aufsteigend aufgetragen wird. Die horizontale Richtung ist ohne Bedeutung. Die Energieniveaus werden als horizontale Linien gezeichnet und mit ihrer Quantenzahl beschriftet. Das niedrigste Niveau ist immer der Grundzustand, alle anderen sind angeregte Zustände. Übergänge (Quantensprünge) werden als senkrechte Pfeile vom Anfangszustand zum Endzustand gezeichnet.

Die stationären Zustände des Wasserstoffatoms

Was können wir über die von Bohr postulierten stationären Zustände sagen? Ein einzelnes Elektron umkreist ein Proton. Sowohl das Elektron als auch das Proton können als Welle oder als Teilchen betrachtet werden. Nehmen wir zunächst an, dass beide Teilchen sind. Dann haben wir ein klassisches Zweikörperproblem. Die Coulombsche Anziehungskraft muss gerade die Zentripetalkraft ergeben, also

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2.30)$$

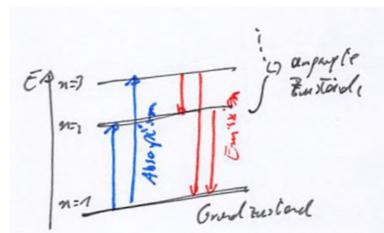


Abbildung 2.13: Beispiel eines Energiezustandsdiagramms

wobei die Ladungen des Elektrons und des Kerns $\mp e$ sind und m die Masse des Elektrons beschreibt. Wir nehmen an, dass der Kern unendlich schwer ist und sich daher in Ruhe befindet. Damit haben wir einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit v und dem Bahnradius r des Elektrons, ähnlich wie bei den Bahnen eines Planeten um die Sonne.

Wenn wir das Elektron als Materiewelle auffassen, dann muss der Umfang der Kreisbahn gerade ein ganzzahliges Vielfaches der de Broglie-Wellenlänge sein, damit die Bahn stabil ist, also

$$2\pi r = n\lambda_{dB} = n \frac{\hbar}{mv} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots . \quad (2.31)$$

Damit haben wir zwei Beziehungen zwischen r und v , die wir nach dem Bahnradius r auflösen können.

$$r_n = n^2 \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = n^2 a_B . \quad (2.32)$$

Wir haben die häufig verwendete Abkürzung $\hbar = h/(2\pi)$ verwendet und den Bohrschen Bahnradius a_B des Grundzustands mit $a_B = 0.0529 \text{ nm}$ eingeführt. Der Bahnradius wächst quadratisch mit der Quantenzahl. Andere Radien als r_n sind nicht möglich. Dies sind die stationären Zustände des Wasserstoffs im Bohr-Modell.

Energieniveaus im Wasserstoffatom

Die diesen Bahnradien zugeordneten Energien E_n ergeben sich aus der Summe der kinetischen Energie und der Coulomb-Energie

$$E_n = \frac{1}{2}mv_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_B} \right) = \frac{R_y}{n^2} \quad (2.33)$$

mit der Rydberg-Energie $R_y = hc R_\infty = -13.60 \text{ eV}$, und der Rydberg-Konstanten R_∞ . Mit steigender Quantenzahl rücken die Zustände energetisch immer näher zusammen und nähern sich der Null. $E = 0$ beschreibt ein ruhendes Elektron (kinetische Energie Null), das unendlich weit vom Kern entfernt ist (Coulombpotential Null). Dies ist das freie Elektron.

Das gebundene Elektron-Proton-Paar hat eine niedrigere Energie, weil wir Energie aufwenden müssen, um es in den freien Zustand zu überführen. Daher bezeichnet man $|E_n|$ als *Bindungsenergie*, also die Energie, die in der Bindung steckt. Die Bindungsenergie des Grundzustandes $|E_1|$ wird auch als *Ionisierungsenergie* bezeichnet. Will man ein Elektron aus einem Atom entfernen, also das Atom ionisieren, so muss man diese Energie aufbringen, da sich Atome eigentlich immer im Grundzustand befinden.

Quantisierung des Drehimpulses

Der Drehimpuls L eines klassischen Teilchens auf einer Kreisbahn mit dem Radius r ist $L = mvr$. Da die Coulombkraft als Zentralkraft kein Drehmoment auf das Teilchen ausüben kann, bleibt der Drehimpuls konstant. Setzt man die oben berechneten Parameter r_n und v_n der Bohr'schen Bahnen ein, so erhält man

$$L = mv_n r_n = m \frac{n\hbar}{mr_n} r_n = n\hbar \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots . \quad (2.34)$$

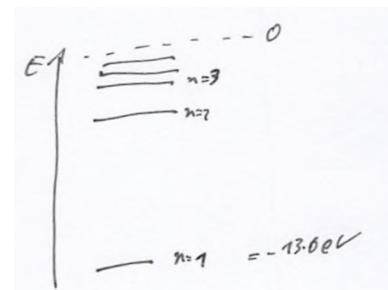


Abbildung 2.14: Zustände des Wasserstoffsatoms im Bohr-Modell

Der Drehimpuls ist also ebenfalls quantisiert und kann nur ganzzahlige Vielfache von \hbar annehmen.

Nebenbemerkung Historisch gesehen ist es genau umgekehrt, als ich es hier dargestellt habe (Knight folgend). Bohr postulierte die Quantisierung des Drehimpulses. Die de Broglie Wellenlänge kam erst ca. 10 Jahre später.

Das Spektrum von Wasserstoff

Abbildung 2.14 zeigt das Energiezustandsdiagramm von Wasserstoff im Bohr'schen Modell. Absorptionslinien müssen vom Grundzustand ausgehen. Emissionslinien können aus jedem Zustand stammen, solange die Energie des Atoms abnimmt.

Für den Übergang von n nach m berechnet sich die Frequenz ν des emittierten ($n > m$) bzw. absorbierten ($n < m$ und damit hier $\nu < 0$) Lichts

$$h\nu = E_n - E_m = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_B} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_y \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad . \quad (2.35)$$

Zum Vergleich mit der Balmer-Formel schreiben wir dies nach Wellenlängen um

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}} \quad \text{mit} \quad \lambda_0 = \frac{8\pi\epsilon_0 h c a_0}{e^2} \approx 91.12 \text{ nm} \quad . \quad (2.36)$$

Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass die Konstante leicht abweicht. Balmer (und das Experiment) finden $\lambda_0 = 91.18 \text{ nm}$. Der Grund dafür ist, dass wir bisher die Kernmasse als unendlich angenommen haben. Bei korrekter Berücksichtigung der Kernmasse ändert sich in allen Gleichungen nur die Elektronenmasse m zu einer effektiven Masse μ mit

$$\mu = \frac{Mm}{M+m} \quad (2.37)$$

mit der Kernmasse M bzw. die Rydberg-Konstante R_M für einen Kern der Masse M zu

$$R_M = \frac{\mu}{m} R_\infty \quad . \quad (2.38)$$

Damit findet auch das Bohrmodell die experimentell beobachtete Konstante $\lambda_0 = 91.18 \text{ nm}$.

Zum Weiterdenken

3. In diesem und im vorigen Kapitel haben wir die Emissionsspektren atomarer Gase beschrieben und erklärt. In einem Experiment würde man das Licht einer Gasentladungsrohre mit einem Spektrometer beobachten. Der Franck-Hertz-Versuch ist technisch einfacher: Man beobachtet periodische Änderungen der Helligkeit entlang der Gasentladungsrohre. Erkläre Sie diese Effekt mit der Quantisierung der atomaren Zustände.

Wasserstoffähnliche Systeme

Das Bohr'sche Atommodell funktioniert bis zu gewissen Grenzen recht gut. Sprechen wir zunächst über einen Fall, der gut funktioniert. Im nächsten Abschnitt kommen die Grenzen.

Unter wasserstoffähnlichen Systemen versteht man im allgemeinsten Fall zwei Teilchen, die durch die Coulombkraft aneinander gebunden sind. Neben dem Proton und dem Elektron des Wasserstoffatoms sind dies auch hochionisierte kleine Atome, z.B. He^+ oder Li^{2+} . Entzieht man einem Atom alle Elektronen bis auf eines, so umkreist dieses eine Elektron einen Z -fach geladenen Kern. Der Bahnradius ist dann proportional zu $1/Z$, die Zustandenergie proportional zu Z^2 , sonst ändert sich nichts. Diese Ionen werden also durch das Bohr'sche Modell gut beschrieben.

Es funktioniert auch relativ gut für Ionen, die nur ein Elektron plus Edelgaskonfiguration haben, z.B. Ca^+ . Man kann sich die Edelgashülle zusammen mit dem Kern als effektiv einfach positiv geladenen großen Kern vorstellen. Bei näherer Betrachtung erweist sich diese Größe als problematisch. Sogenannte Rydberg-Zustände in Atomen lassen sich auch als Wasserstoff beschreiben. Hier wird ein einzelnes Elektron zu einer sehr hohen Quantenzahl n angeregt, also sehr weit weg vom Rest des Atoms, der dann wie eine Punktladung aussieht.

Andere Beispiele sind Muonium (ein Elektron, das ein Antimuon umkreist), Positronium (ein Elektron und ein Positron) oder Exzitonen (gebundene Paare von Elektronen und Löchern in Halbleitern).

Zum Weiterdenken

- Experimentieren Sie mit der Simulation⁸ des Neon-Atoms in einer Gasentladungsrohre! Erklären Sie Ihre Beobachtungen.

⁸ [Simulation 'Neon_Lights_and_Other_Discharge_Lamps'](#)

Grenzen des Bohr'schen Modells

Der große Erfolg des Bohrschen Atommodells bestand darin, stabile Materie erklären zu können. Nach dem Rutherford-Modell hätte das Elektron sehr schnell in den Kern fallen müssen. Die Wasserstofflinien konnten erklärt und nicht nur mit der Balmer-Formel ohne Begründung berechnet werden.

Das Problem tritt bei größeren Atomen auf, und Helium ist in diesem Fall schon groß. Das Bohrsche Modell kann die Heliumlinien nicht richtig beschreiben. Das liegt nicht so sehr an den Postulaten von Bohr. Es ist immer noch richtig, dass das Elektron in stationären Zuständen bleibt, die sich nur durch Photonen oder Stöße ändern. Das Problem ist, wie man diese stationären Zustände findet. Die Drehimpulsquantisierung bleibt gültig, aber die Methode mit der de Broglie-Wellenlänge, die den Umfang der Bahn ergeben soll, muss durch etwas Besseres ersetzt werden. Das ist die Quantenmechanik.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Literatur

- Albert, David Z. und Rivka Galchen (2009). "Bedroht die Quantenverschränkung Einsteins Theorie?" In: *Spektrum der Wissenschaft*. [↗](#)
- Davisson, Clinton und Lester H Germer (1927). "Diffraction of electrons by a crystal of nickel". In: *Physical review* 30.6, S. 705. [↗](#)
- Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#)
- Einstein, A. (1905a). "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen". In: *Annalen der Physik* 322.8, S. 549–560. [↗](#)
- (1905b). "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt". In: *Annalen der Physik* 322.6, S. 132–148. [↗](#).
 - (1905c). "Zur Elektrodynamik bewegter Körper". In: *Annalen der Physik* 322.10, S. 891–921. [↗](#).
 - (1905d). "Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig?" In: *Annalen der Physik* 323.13, S. 639–641. [↗](#).
- Haken, H. und H.C. Wolf (2004). *Atom- und Quantenphysik*. Springer. [↗](#)
- Halliday, David (2020). *Halliday Physik für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge*. Hrsg. von Robert Resnick, Jearl Walker und Stephan W. Koch. Weinheim: Wiley-VCH. [↗](#)

- Knight, Randall Dewey (2023). *Physics for scientists and engineers*. Fifth edition. Pearson. [↗](#).
- Tegmark, Max und John Archibald Wheeler (2001). "100 Jahre Quantentheorie". In: *Spektrum der Wissenschaft*. [↗](#).

Kapitel 3

Wellenfunktionen

Markus Lippitz
11. Oktober 2024

Überblick

In diesem und im nächsten Kapitel werden wir uns mit den Grundlagen der Quantenmechanik beschäftigen. Die Quantenmechanik ist eine Theorie, die manchmal etwas unanschaulich ist, manchmal eher einem Kochrezept ähnelt, aber erstaunlich gut funktioniert. Die größte ungeklärte Frage ist derzeit wohl, wie sich die Quantenmechanik mit der Allgemeinen Relativitätstheorie vereinbaren lässt. Aber das braucht uns hier nicht zu interessieren. Die Quantenmechanik beschreibt Objekte durch eine *Wellenfunktion*, die wir in diesem Kapitel einführen. Im nächsten Kapitel geht es um die *Schrödinger-Gleichung*, mit der man Wellenfunktionen findet. Wenn Sie schon einmal eine Vorlesung über Quantenmechanik gehört haben, wird Ihnen vieles bekannt vorkommen. Im Rest der Vorlesung werden wir die Quantenmechanik benutzen, um Atome und Moleküle zu beschreiben.

Wir beginnen wieder mit dem Doppelspaltexperiment, da hier die Wellenfunktion der Photonen mit dem bereits bekannten elektrischen Feld verwandt ist. Wir werden sehen, dass wir nur Wahrscheinlichkeitsaussagen machen können. Das ist vergleichbar mit der Messunsicherheit, aber es ist eine fundamentale Eigenschaft der Theorie, die technisch nicht eliminiert werden kann. Sie ist so fundamental, dass mit der Heisenbergschen Unschärferelation sogar ein Zusammenhang zwischen den Unsicherheiten zweier komplementärer Größen besteht. Schließlich beschreiben wir Wellenpakete, die ein Modell für ein Teilchen im Wellenbild sein können.

Die Gliederung folgt wiederum Kapitel 39 von Knight, 2023. Weiterhin finden sich gute andere Darstellungen in Halliday, 2020, Demtröder, 2016 und Haken und Wolf, 2004.

Das Doppelspaltexperiment mit Lichtwellen

Kommen wir noch einmal auf das Doppelspaltexperiment von Young zurück, das Sie bereits in der Optik behandelt haben. Wir beschreiben Licht als Welle und nicht als Teilchen. Eine ebene Welle fällt auf zwei (sehr dünne) Spalten in einem ansonsten undurchlässigen Schirm. Man kann sich vorstellen, dass



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

von jedem Punkt in den Spalten eine Huygenssche Elementarwelle $E_{1,2}$ ausgeht, die man schreiben kann als

$$E_i = a_i \sin(k r_i - \omega t) \quad \text{mit} \quad i = 1, 2 \quad (3.1)$$

mit der Amplitude a und dem Abstand r vom Spalt. $k = 2\pi/\lambda$ ist die Länge des Wellenvektors, auch Wellenzahl genannt. Die Kreisfrequenz ist $\omega = ck$.

Auf dem Schirm überlagern sich die Wellen. Das Superpositionsprinzip besagt, dass das resultierende elektromagnetische Feld genau die Summe der beiden Felder ist, also $E = E_1 + E_2$. In der Optik haben Sie gesehen, dass sich daraus die folgende Amplitude $A(x)$ am Ort x des Schirms ergibt

$$A(x) = 2a \cos\left(\frac{\pi d}{\lambda L} x\right) \quad (3.2)$$

mit dem Abstand L zwischen Spaltebene und Schirm und dem Abstand d zwischen den beiden Spalten.¹ Die Amplitude A ist maximal ($A = 2a$), wenn sich zwei Wellenberge am Schirm treffen, und minimal ($A = -2a$), wenn sich zwei Täler treffen. Dazwischen gibt es Nulldurchgänge.

Im Experiment wird nicht die Amplitude der Wellen beobachtet, sondern ihre Intensität $I \propto A^2$, d.h.

$$I(x) = C \cos^2\left(\frac{\pi d}{\lambda L} x\right) \quad (3.3)$$

mit einer Proportionalitätskonstanten C . Die Nulldurchgänge der Amplitude ergeben somit ein Minimum der Intensität (destruktive Interferenz). Die Maxima der Amplitude ergeben unabhängig vom Vorzeichen ein Maximum der Intensität (konstruktive Interferenz). Nur die Intensität beschreibt also die experimentell beobachtbare Realität.

Wahrscheinlichkeit

Bevor wir zur Beschreibung durch Photonen kommen, müssen wir kurz über Wahrscheinlichkeiten sprechen. In einem Gedankenexperiment werfen Sie mit verbundenen Augen Dartpfeile auf eine Wand. Jeder Pfeil trifft die Wand, aber nicht immer an der gleichen Stelle. Nach 100 Würfen ergibt sich ein Muster wie in Abbildung 3.2. Wo wird der nächste Wurf treffen? Das können wir nicht mit Sicherheit sagen. Aber wir können eine Wahrscheinlichkeit angeben. Bisher sind $N_A = 45$ von $N = 100$ Würfen im Bereich A gelandet. Ob von den nächsten 100 Würfen wieder genau 45 Würfe hier landen, ist eher unwahrscheinlich. 100 Würfe sind einfach zu wenig. Deshalb definiert man die Wahrscheinlichkeit P_A als Grenzwert für sehr viele Versuche:

$$P_A = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N} \quad . \quad (3.4)$$

Für Abbildung 3.2 können wir also nur $P_A \approx 0.45$ schreiben.

Die Wahrscheinlichkeiten für sich ausschließende Ergebnisse addieren sich. Die Wahrscheinlichkeit, im Bereich A oder B zu landen, beträgt also

$$P_{A \text{ oder } B} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A + N_B}{N} = P_A + P_B \quad (3.5)$$

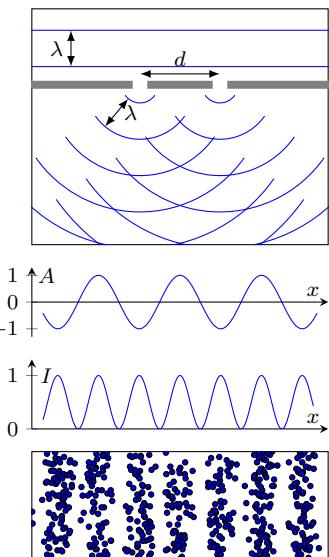


Abbildung 3.1: Beugung am Doppelspalt. Die Amplitude $A(x)$ am Schirm bestimmt die Intensität I und die Wahrscheinlichkeit, Photonen am Ort x zu detektieren.

¹ Oben haben wir angenommen, dass die Spalten sehr dünn sind. Daher geht die Spaltweite nicht ein und die Gleichung wird einfacher.

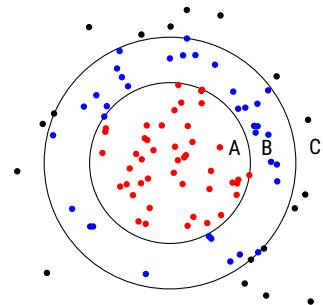


Abbildung 3.2: Ergebniss der Dart-Würfe

und die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist eins, also

$$P_A + P_B + P_C = 1 \quad . \quad (3.6)$$

Der erwartete Wert N_{erw} für die Anzahl der Treffer im Bereich A ergibt sich durch Umformung zu

$$N_{A,erw} = P_A N \quad . \quad (3.7)$$

Unsere beste Vorhersage für die Anzahl der Treffer nach 60 Versuchen ist also $0.45 \cdot 60 = 27$. Die tatsächlich beobachtete Anzahl der Treffer kann davon abweichen. Je mehr Versuche N durchgeführt werden, desto geringer wird die Abweichung sein.

Interpretation des Interferenzmusters von Photonen

Im letzten Abschnitt haben wir bereits gesehen, welches Punktmuster Photonen auf einem Schirm hinter einem Doppelspalt hinterlassen (siehe Abb. 3.1). Dieses wollen wir nun etwas genauer betrachten. Wie ein Foto in der Zeitung besteht das Bild auf dem Schirm aus vielen Punkten, die mehr oder weniger dicht beieinander liegen. Und wie bei den Dartpfeilen können wir nicht sagen, wo das nächste Photon detektiert wird. Aber es gibt Regionen, in denen dies mehr oder weniger wahrscheinlich ist.

Wir definieren entlang der Ortskoordinaten x einen schmalen Streifen der Breite δx und Höhe H und zählen alle Photonen, die in diesen Streifen gefallen sind. Diese Zahl nennen wir hier $N(x, \delta x)$. Sie hängt natürlich von der Position x ab, ob es sich um eine hellere oder dunklere Stelle des Sinterferenzmusters handelt. Wir definieren die Wahrscheinlichkeit WK wieder als Grenzwert für eine Gesamtzahl von Photonen N

$$WK(x, \delta x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(x, \delta x)}{N} \quad . \quad (3.8)$$

Von einer guten Theorie erwarten wir, dass sie diese Wahrscheinlichkeit $WK(x, \delta x)$ vorhersagt, so dass wir die erwartete Anzahl von Photonen in diesem Intervall berechnen können, d.h.

$$N(x, \delta x)_{erw} = WK(x, \delta x) N \quad . \quad (3.9)$$

Wir werden nicht in der Lage sein, den Auftreffpunkt des nächsten Photons vorherzusagen. Aber wir werden in der Lage sein, die Wahrscheinlichkeit und damit die Anzahl der zu erwartenden Photonen in einem schmalen Streifen zu berechnen.

Photonen- und Wellenbild vereinigen

Wie erhält man die Wahrscheinlichkeit $WK(x, \delta x)$? Hier hilft uns die Energie des Lichts auf dem Schirm. Die Energie, die in dem Streifen mit der Breite δx und der Höhe H an der Position x einfällt, sei $E(x, \delta x)$. Für sie gilt

$$E(x, \delta x) = I(x) \delta x H \quad (3.10)$$

wobei angenommen wird, dass δx so klein ist, dass sich die Intensität $I(x)$ über die Breite des Streifens nicht wesentlich ändert. Im Photonenbild trägt jedes Photon die Energie $h\nu$ bei. Die Anzahl der Photonen, die pro Sekunde² auf dem Streifen ankommen, ist also

$$\tilde{N}(x, \delta x) = \frac{E(x, \delta x)}{h\nu} \quad (3.11)$$

² Die Tilde bezeichnet hier Raten (pro Sekunde) im Gegensatz zu Gesamtzahlen.

und damit die Wahrscheinlichkeit

$$WK(x, \delta x) = \frac{\tilde{N}(x, \delta x)}{\tilde{N}} = \frac{E(x, \delta x)}{h\nu \tilde{N}} = \frac{I(x) H \delta x}{h\nu \tilde{N}} \quad . \quad (3.12)$$

Inbesondere ist $I(x) \propto |A(x)|^2$ und damit

$$WK(x, \delta x) \propto |A(x)|^2 \delta x \quad . \quad (3.13)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Photon im Intervall $(x, x + \delta x)$ zu treffen, ist also proportional zum Quadrat der Wellenamplitude an diesem Ort. Diese Gleichung verbindet das Wellenbild mit dem Photonenbild. Sie bildet die Grundlage für die Interpretation der Quantenmechanik.

Wahrscheinlichkeitsdichte

Das Interferenzmuster ändert sich kontinuierlich entlang der Koordinate x . Eigentlich möchte man die Ereignisse nicht auf einem Streifen der Breite δx zählen, sondern jedem Ort einen Wert zuordnen. Dies ist mit der *Wahrscheinlichkeitsdichte* möglich. Sie ist wie die Massen- oder Ladungsdichte eine Größe, die multipliziert mit einer Länge, einer Fläche oder einem Volumen eine Masse, eine Ladung oder eine Wahrscheinlichkeit ergibt. Um den Unterschied zwischen Länge, Fläche und Volumen deutlich zu machen, schreibt man gerne das Infinitesimale dazu (dx, dA, dV). Damit gilt

$$WK(x, \delta x) = \int_x^{x+\delta x} P(x') dx' \approx P(x) \delta x \quad (3.14)$$

und somit

$$P(x) dx = C' |A(x)|^2 dx \quad (3.15)$$

mit einer Proportionalitätskonstanten C' . Die Wahrscheinlichkeitsdichte P ist im Gegensatz zur Wahrscheinlichkeit $WK(x, \delta x)$ unabhängig von der Streifenbreite. Diese Gleichung gilt für Photonen in jeder Situation, auch unabhängig vom Doppelspaltexperiment.

Die Wellenfunktion

Im letzten Kapitel haben wir im Davisson-Germer-Experiment gesehen, dass Elektronen auch Welleneigenschaften besitzen. Elektronen verhalten sich also an einem Doppelspalt wie Photonen. Auch hier können wir am Schirm die Anzahl der eintreffenden Elektronen pro Flächenintervall bestimmen. Auch hier können wir eine Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x)$ messen, die das Interferenzmuster im Doppelspaltexperiment beschreibt und damit die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in der Nähe des Ortes x zu finden.

Für Photonen haben wir gerade gesehen, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x)$ mit dem Quadrat der Amplitude $A(x)$ der optischen Wellen zusammenhängt. Diese Form der Beschreibung wollen wir auch für Elektronen übernehmen. Wir nehmen also an, dass es auch hier eine *Wellenfunktion* $\Psi(x)$ gibt, die die Wahrscheinlichkeitsdichte analog zur Amplitude $A(x)$ beschreibt, also

$$P(x)dx = |\Psi(x)|^2 dx \quad . \quad (3.16)$$

Im Gegensatz zum optischen Fall haben wir hier die Proportionalitätskonstante auf Eins gesetzt, da wir $\Psi(x)$ neu definieren und nicht auf eine aus der Optik bekannte Größe $A(x)$ zurückgreifen müssen.

Diese Gleichung definiert die Wellenfunktionen $\Psi(x)$. Das Experiment bestimmt aber nur $|\Psi(x)|^2$, nicht $\Psi(x)$. Insbesondere können wir nichts über das Vorzeichen von $\Psi(x)$ sagen.³

Im Gegensatz zu einer elektromagnetischen Welle schwingt nichts mit der Wellenfunktion $\Psi(x)$. Ψ verhält sich wie eine Welle, ist aber nicht mit einer Auslenkung von irgendetwas verbunden. Wir können auch nicht $\Psi(x)$ selbst messen, sondern nur $|\Psi(x)|^2$. Es hat sich aber gezeigt, dass man mit der Annahme einer wellenartigen Funktion Ψ den Ausgang von Experimenten sehr gut beschreiben kann.

Mit der Wellenfunktion haben wir aber erst die Hälfte. Wir brauchen noch Regeln, wie wir die Wellenfunktion in einer gegebenen Situation bestimmen können und wie sich eine gegebene Wellenfunktion mit der Zeit verändert. Dazu dient die Schrödinger-Gleichung, die im nächsten Kapitel behandelt wird.

Normierung

Wie bei den Dartpfeilen muss die Summe aller sich gegenseitig ausschließenden Wahrscheinlichkeiten eins ergeben. Irgendwo muss das Elektron detektiert werden, es kann nicht verschwinden. Für diskrete Bereiche A, B, C usw. schreibt man dies als

$$\sum_{j=A,B,C,\dots} P_j = 1 \quad . \quad (3.17)$$

Mit der Wahrscheinlichkeitsdichte wird die Summe ein Integral, d.h.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x)dx = 1 \quad . \quad (3.18)$$

Dies hat Konsequenzen für die Wellenfunktion $\Psi(x)$. Da $P(x) = |\Psi(x)|^2$, muss also

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1 \quad . \quad (3.19)$$

Dies wird Normierungsbedingung genannt, oder eine Wellenfunktion ist normiert, wenn sie diese Bedingung erfüllt. Noch einmal: Wir können nur etwas über das Quadrat der Wellenfunktion sagen, aber nichts über die Wellenfunktion selbst, und damit auch nichts über ein Integral der Wellenfunktion selbst.

Zum Weiterdenken

1. Welche Einheit hat eine Wellenfunktion $\Psi(x)$?

³ Wie wir später sehen werden, kann $\Psi(x)$ auch komplexwertig sein, so dass uns ein unbekannter Faktor $\exp(i\phi)$ bleibt.

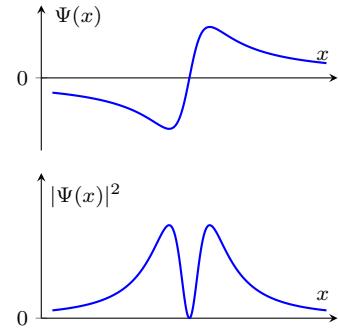


Abbildung 3.3: Eine Wellenfunktion $\Psi(x)$ können wir nicht direkt messen, sondern nur ihr Betragsquadrat $|\Psi(x)|^2$.

Wellenpakete

Welle und Teilchen sind zwei klassische Konzepte, die sich gegenseitig ausschließen. Keines von beiden kann allein das Doppelspalteperiment beschreiben und den Welle-Teilchen-Dualismus auflösen. Klassische Wellenpakete zeigen jedoch viele Eigenschaften, die wir auch auf der atomaren Skala finden. Sie können deshalb als Modell dienen.

Betrachten wir ein Wellenpaket, wie es in Abbildung 3.4 skizziert ist. Im Gegensatz zu einer Sinuswelle ist das Wellenpaket räumlich und zeitlich begrenzt. Dadurch ähnelt es einem Teilchen. Gleichzeitig hat ein Wellenpaket aber auch eine Wellenlänge und schwingt wie eine Welle in Raum und Zeit. Aber auch Wellenpakete sind kein ideales Modell. Letztlich beschreibt nur die Quantenmechanik Objekte auf atomarer Skala korrekt.

Überlagern sich zwei Sinuswellen mit den Frequenzen f_1 und f_2 , so entsteht eine Schwebung (engl. beating). Die Amplitude der Gesamtwellen ändert sich periodisch mit der Schwebungsfrequenz

$$f_{beat} = |f_1 - f_2| = \frac{1}{T_{beat}} . \quad (3.20)$$

Es entsteht also eine Abfolge von Wellenpaketen mit dem Abstand T_{beat} . Nennen wir die Differenz der beiden Frequenzen Δf und die Länge der Wellenpakete Δt (also ihren Abstand T_{beat} , also $T_{beat} = \Delta t$), so können wir Gl. 3.20 schreiben als

$$\Delta t \Delta f = 1 . \quad (3.21)$$

Das ist zunächst trivial, aber es ist ein Vorbote von etwas Größerem. Wenn sich die beiden Frequenzen annähern, werden die Wellenpakete länger.

Um nicht einen Zug von Wellenpaketen, sondern ein einziges Paket zu erhalten, müssen viele Sinuswellen überlagert werden. Zum Zeitpunkt $t = 0$ überlagern sich alle konstruktiv (siehe Skizze 3.5), zu allen anderen Zeitpunkten jedoch mehr oder weniger destruktiv. Insbesondere gibt es für große Zeiten zu jeder Welle immer eine andere, die diese gerade auslöscht. Der Zusammenhang zwischen den Frequenzkomponenten und dem zeitlichen Verlauf wird durch die Fourier-Transformation hergestellt. Eine Eigenschaft der Fourier-Transformation ist die Pulsdauer-Bandbreiten-Grenze

$$\Delta t \Delta f \approx 1 . \quad (3.22)$$

Der genaue Wert der Konstanten auf der rechten Seite hängt von der zeitlichen Form des Wellenpakets ab und auch davon, wie genau man die Breiten Δt und Δf definiert. Auf diese Details soll hier nicht eingegangen werden. Ich verstecke alles in 'ungefähr eins'. Die Bedeutung ist unabhängig von diesen Details: Ein Wellenpaket, das aus der Superposition verschiedener Sinuswellen gebildet wird, kann nicht beliebig kurz sein. Es hat eine minimale Länge Δt , die sich aus seiner Breite im Frequenzraum Δf ergibt. Dies ist eine Eigenschaft der Fourier-Transformation und gilt daher auch in der klassischen Physik.

Zum Weiterdenken

2. Erzeugen Sie in der Simulation⁴ Wellenpakete.

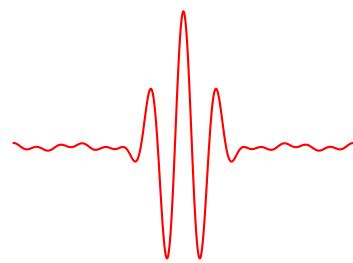


Abbildung 3.4: Skizze eines Wellenpakets

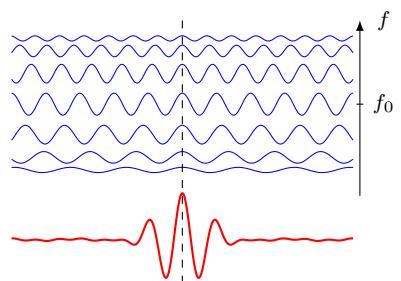


Abbildung 3.5: Synthese eines Wellenpakets

⁴ Simulation 'Fourier_Making_Waves'

Bandbreite

Die Pulsdauer-Bandbreitenbegrenzung der Fourier-Transformation hat verschiedene technische Konsequenzen. Immer dann, wenn die Breite im Frequenzbereich begrenzt ist, ist auch die zeitliche Dauer nach unten begrenzt. Ein Beispiel hierfür sind kurze Laserpulse. Um einen Laserpuls der Länge $\Delta t = 100\text{ fs} = 100 \cdot 10^{-15}\text{s}$ zu erzeugen, benötigt man ein Spektrum, das mindestens

$$\Delta f = \frac{1}{100\text{ fs}} = 10 \cdot 10^{12}\text{ Hz} = 10\text{ THz} \quad (3.23)$$

breit ist. Bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm entspricht dies einer Breite von etwa 20 nm.

Unschärfe

Die Breiten Δt und Δf können auch als *Ungenauigkeit* verstanden werden. Bei einem Wellenpaket der Zeitspanne Δt können wir nicht mehr eindeutig sagen, wann es am Detektor eintrifft. Ist die Ankunftszeit der Anfang des Pakets oder das Ende oder das Maximum? Ebenso können wir nicht mehr eindeutig sagen, welche Frequenz und damit welche Wellenlänge es hat, da verschiedene Sinuswellen zum Wellenpaket beitragen. Dies ist eine grundsätzliche Eigenschaft von Wellenpaketen und hat nichts mit experimentellen Unzulänglichkeiten zu tun.

Diese beiden Unschärfen sind miteinander verknüpft. Wenn wir ein Wellenpaket erzeugen wollen, das zeitlich sehr gut definiert ist, also eine kleine zeitliche Unschärfe Δt hat, dann verlangt die Pulsdauer-Bandbreiten-Grenze, dass die Frequenzunschärfe Δf besonders groß ist. Und umgekehrt: Wenn die Frequenz in einem Wellenpaket sehr genau bekannt sein soll, Δf also klein sein soll, dann kann man nur sehr ungenau angeben, wann dieses Wellenpaket eintrifft.

Prinzipiell ist

$$\Delta t \Delta f \approx 1 \quad (3.24)$$

eine untere Grenze. Aufgrund von Rauschen oder anderen technischen Faktoren kann die zeitliche Dauer oder die Bandbreite noch größer sein. Dieses Produkt aus Pulsdauer und Bandbreite definiert die Grenze des Wissens, das über ein beliebiges Wellenpaket gewonnen werden kann.

Die Heisenbergsche Unschärfe-Relation

Wir wollen nun ein Teilchen durch ein Wellenpaket beschreiben. Das Teilchen mit der Masse m bewegt sich mit der Geschwindigkeit v_x entlang der Achse x . Seine de Broglie-Wellenlänge ist $\lambda = h/p_x$ mit $p_x = mv_x$ der x -Komponente des Impulses. Die Dauer des Wellenpakets sei Δt . Dann ist die räumliche Ausdehnung Δx .

$$\Delta x = v_x \Delta t = \frac{p_x}{m} \Delta t \quad . \quad (3.25)$$

Die Frequenz ν der Materiewelle des Teilchens ergibt sich aus dessen de Broglie-Wellenlänge via⁵

$$\nu \lambda = v \quad (3.26)$$

⁵ hier ist Phasen- gleich Gruppengeschwindigkeit

also

$$\nu = \frac{v}{\lambda} = \frac{p_x/m}{h/p_x} = \frac{p_x^2}{hm} . \quad (3.27)$$

Durch Ableitung finden wir

$$\Delta\nu = \frac{2p_x}{hm} \Delta p_x . \quad (3.28)$$

Wenn wir all dies in die Gleichung für Pulsdauer und Bandbreite einsetzen (und die Frequenzen auf der atomaren Skala als ν schreiben), dann erhalten wir

$$\Delta t \Delta\nu = \frac{m}{p_x} \Delta x \frac{2p_x}{hm} \Delta p_x = \frac{2}{h} \Delta x \Delta p_x . \quad (3.29)$$

Die Pulsdauer-Bandbreiten-Grenze ist ja eine untere Grenze. Darum schreibe ich das \approx jetzt als \geq und wir erhalten

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2} . \quad (3.30)$$

Dies ist die *Heisenbergsche Unschärferelation*, in dieser Form auch Orts-Impuls-Uncertainty genannt. Wie oben hängt die rechte Seite der Gleichung von der genauen Definition der beiden Breiten Δx und Δp_x ab. Aber auch hier sind die Details nicht so wichtig, solange ein h auftaucht.

Was bedeutet das? Die Heisenbergsche Unschärferelation beschreibt die Grenze unseres Wissens über ein quantenmechanisches Teilchen. Wir können nicht gleichzeitig den Ort und den Impuls (oder die Geschwindigkeit) beliebig genau kennen. Je genauer wir den Ort kennen wollen, desto ungenauer muss unser Wissen über den Impuls sein und umgekehrt.

Messunsicherheiten sind ein Charakteristikum der klassischen Physik. Jede Messung ist mit einer Unsicherheit behaftet. In der klassischen Physik ist dies jedoch ein rein technisches Problem. Mit etwas mehr Aufwand könnte man die Unsicherheit reduzieren. Außerdem sind zwei Messungen, z.B. Ort und Geschwindigkeit, voneinander unabhängig, und wir könnten beide Unsicherheiten getrennt voneinander behandeln.

Die Heisenbergsche Unschärferelation besagt, dass dies in der atomaren Welt nicht der Fall ist. Es handelt sich nicht mehr um ein technisches Problem, sondern um eine grundsätzliche Grenze unseres Wissens. Wie auch immer wir es technisch machen, Ort und Impuls können nicht beliebig genau bestimmt werden. In dieser Hinsicht sind atomare Teilchen Wellenpaketen ähnlich.

Nebenbemerkung Wenn Sie eine Vorlesung über Quantenmechanik besucht haben, werden Sie gesehen haben, dass die Heisenbergsche Unschärferelation mit den Operatoren \hat{A}, \hat{B} geschrieben wird als⁶

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right| \quad (3.31)$$

wobei die eckige Klammer $[\dots]$ den Kommutator darstellt⁷ und die spitze Klammer $\langle \dots \rangle$ den Erwartungswert bezeichnet. Auf diese Weise erhält man die oben hergeleitet Orts-Impuls-Uncertainty.

Die Pulsdauer-Bandbreiten-Uncertainty, oder durch Multiplikation mit h die Energie-Zeit-Uncertainty

⁶ Nolting, 2006.

⁷ $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

$$\Delta E \Delta t \geq h \quad (3.32)$$

ist aber eigentlich keine Heisenbergsche Unschärferelation im engeren Sinne, weil es in der Quantenmechanik keinen Zeitoperator gibt. Sie ist 'nur' eine Eigenschaft der Fourier-Transformation. Diese Unterscheidung wird aber nicht oft gemacht.

Zum Weiterdenken

3. *Quantenradierer* sind eine Klasse von Doppelspaltexperimenten mit Quanten, bei denen eigentlich der Weg des Photons durch den einen oder anderen Spalt gemessen wird, diese Information dann aber wieder 'ausradiert' wird. Eine (alte) populärwissenschaftliche Darstellung ist Englert, Scully und Walther, 1995, neuere sind Alderamin, 2024 und Hossenfelder, 2022. Ist das jetzt ein Paradoxon, oder nicht?

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Literatur

- Alderamin (2024). "Quantenradieren wider den Zeitstrom". In: *heise.de*. [↗](#).
- Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).
- Englert, Berthold-Georg, Marlan O. Scully und Herbert Walther (1995). "Komplementarität und Welle-Teilchen-Dualismus". In: *Spektrum der Wissenschaft*. [↗](#).
- Haken, H. und H.C. Wolf (2004). *Atom- und Quantenphysik*. Springer. [↗](#).

- Halliday, David (2020). *Halliday Physik für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge*. Hrsg. von Robert Resnick, Jearl Walker und Stephan W. Koch. Weinheim: Wiley-VCH. ↗.
- Hossenfelder, Sabine (2022). "The Delayed Choice Quantum Eraser, Debunked". In: *Youtube*. ↗.
- Knight, Randall Dewey (2023). *Physics for scientists and engineers*. Fifth edition. Pearson. ↗.
- Nolting, Wolfgang (2006). *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ↗.

Kapitel 4

Beispiele aus der (1d) Quantenmechanik

Markus Lippitz
30. Oktober 2024

Überblick

In diesem Kapitel betreiben wir Quantenmechanik. Sie werden lernen, wie die Schrödinger-Gleichung verwendet werden kann, um die von Bohr postulierten stationären Zustände zu finden.

Wir besprechen die zentralen eindimensionalen Beispiele: Teilchen im Kasten und im Potentialtopf, harmonischer Oszillator und quantenmechanisches Tunneln. Die Vorgehensweise ist eigentlich immer gleich: Wir modellieren das System durch sein Potential $U(x)$ und suchen nach Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Wir verzichten hier auf Berechnungen, sondern versuchen zu raten bzw. die Formen plausibel zu machen. Viele Eigenschaften der Wellenfunktion können erkannt werden, ohne die Differentialgleichung wirklich zu lösen.

Als übergreifende Eigenschaft werden wir finden, dass die Wellenfunktion in den klassisch zugänglichen Bereichen des Potentials oszilliert und die Anzahl der Bäuche mit der Quantenzahl zunimmt. In den klassisch verbotenen Bereichen fällt die Wellenfunktion exponentiell ab, ist aber nicht notwendigerweise sofort Null. Dies führt dazu, dass ein quantenmechanisches Teilchen durch eine dünne Barriere 'tunnelt' kann, also durch die Barriere hindurchgeht und nicht darüber. Das klingt zunächst seltsam, ist aber auch bei Lichtwellen der Fall. Der Grund dafür liegt im *Korrespondenzprinzip*, das die Aussagen der Quantenmechanik über mikroskopische Phänomene mit der makroskopischen Welt verbindet.

Die Gliederung folgt wiederum Kapitel 40 von Knight, 2023. Weiterhin finden sich gute andere Darstellungen in Halliday, 2020, Demtröder, 2016, Haken und Wolf, 2004 und Harris, 2013.

Die Schrödinger-Gleichung

Die Schrödinger-Gleichung wurde 1925 von Erwin Schrödinger aufgestellt. Sie beschreibt, welche Wellenfunktionen Ψ für ein quantenmechanisches System zulässig sind. Sie ist ähnlich fundamental wie die Newtonschen Gesetze und kann wie diese nicht hergeleitet, sondern nur plausibel gemacht werden.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Für ein Teilchen der Masse m , das sich nur in der Raumrichtung x bewegt und dabei die potentielle Energie $U(x)$ besitzt, lautet die Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + [U(x) - E] \Psi(x) = 0 \quad . \quad (4.1)$$

Es handelt sich also um eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, wie man es von einer Wellengleichung erwarten würde.

Nebenbemerkung In einer allgemeineren Form wird die Schrödinger-Gleichung oft geschrieben als

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad . \quad (4.2)$$

Dabei nennt man \hat{H} den Hamiltonoperator. Ein Operator ist eine Rechenvorschrift, die auf eine Funktion (hier Ψ) wirkt und wieder eine Funktion liefert.

Im obigen Fall ist der Hamilton-Operator also

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \quad . \quad (4.3)$$

Es gibt die zweite Ableitung nach dem Ort, aber es fehlt noch, was abgeleitet werden soll; deshalb Operator und nicht einfach Konstante oder Funktion. Eine Gleichung der Form Gl. 4.2 heißt Eigenwertgleichung und E heißt Eigenwert, weil der Operator wieder die gleiche Funktion $\Psi(x)$ ergibt, nur multipliziert mit einem skalaren Wert E .

Plausibilitätsbetrachtung

Nach de Broglie hat ein Teilchen mit der Masse m und der Geschwindigkeit v eine de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad . \quad (4.4)$$

Seine Wellenfunktion oszilliert daher mit dieser Wellenlänge, z. B. sinusförmig

$$\Psi(x) = \Psi_0 \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad . \quad (4.5)$$

Lassen Sie uns überprüfen, ob dieses $\Psi(x)$ die Schrödinger-Gleichung löst. Durch die zweimalige Ableitung nach dem Ort wird aus dem Sinus wieder ein Sinus mit einem Vorfaktor:

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Psi(x) \quad . \quad (4.6)$$

Eingesetzt in Gl. 4.1 ergibt dies

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Psi(x) + [U(x) - E] \Psi(x) \stackrel{?}{=} 0 \quad . \quad (4.7)$$

Unser Teilchen ist hier ein freies Teilchen. Es wirken keine äußeren Kräfte. Das Potential ist $U(x) = 0$. Die Energie E steckt vollständig in der kinetischen Energie K , also

$$E = K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 \quad . \quad (4.8)$$

Mit $\hbar = h/(2\pi)$ ist Gl. 4.7 für alle Werte von E bzw. der de Broglie Wellenlänge λ erfüllt.

Hätten wir nicht von vornherein Gl. 4.5 vermutet, so hätten wir diese Wellenfunktion mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung finden können.¹

Was geschieht, wenn das Teilchen nicht frei ist? Die Kräfte, die dann auf das Teilchen wirken, werden durch das Potential $U(x)$ beschrieben. Die Gesamtenergie E bleibt erhalten, so dass für die kinetische Energie $K(x)$ gilt

$$K(x) = E - U(x) \quad . \quad (4.9)$$

Das ist genau der Term in der Klammer der Schrödinger-Gleichung Gl 4.1! Über Gl. 4.8 gibt es einen Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie und der Broglie-Wellenlänge. Wenn das Potential räumlich nicht konstant ist, ändert sich die de Broglie-Wellenlänge der Wellenfunktion. Wenn weniger Energie für die kinetische Energie 'übrig' bleibt, wird die Wellenlänge größer bzw. die Geschwindigkeit kleiner. Abbildung 4.1 zeigt ein Beispiel.

¹ Häufig löst man eine Differentialgleichung, indem man eine Lösung 'errät' und dann testet.

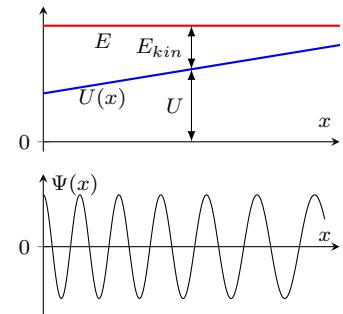


Abbildung 4.1: Wenn das Potenzial $U(x)$ räumlich variiert, dann ändert sich die Wellenlänge der Wellenfunktion.

Modelle in der Quantenmechanik

Auch in der klassischen Physik haben wir Modelle betrachtet und vereinfachende Annahmen gemacht, z.B. dass keine Reibung wirkt oder dass die Masse in einem Punkt konzentriert ist. Die ganze Kunst der Physik besteht darin, gerade so viele Annahmen zu machen, dass das Wesen der Situation erhalten bleibt und man sie noch einfach beschreiben kann.

In der Quantenmechanik machen wir ähnliche Annahmen. Um die grundlegenden Prinzipien klar zu sehen, müssen wir einige Dinge vernachlässigen. Es gibt zwei wesentliche Unterschiede zwischen klassischen und quantenmechanischen Modellen. Die Schrödinger-Gleichung benutzt das Potenzial U und nicht die Kraft. Wir modellieren also Potentiale und nicht Kräfte, wie wir es in der klassischen Physik sehr oft getan haben. Und das Ergebnis unseres Modells, die Wellenfunktion Ψ , ist selbst nicht direkt beobachtbar. Wir können $\Psi(x)$ nicht messen, und die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(x)|^2$ wird im Labor nur selten gemessen. Wir müssen das Modell benutzen, um Aussagen über beobachtbare Größen wie Ladungen und Ströme, Absorptionslinien und Übergangsraten zu machen.

Lösen der Schrödinger-Gleichung

Wenn wir nun ein Modell aufgestellt haben, d.h. wenn wir uns für einen räumlichen Verlauf des Potentials $U(x)$ entschieden haben, dann müssen wir nur noch die Schrödinger-Gleichung lösen. Das ist die Rechenvorschrift, die zu den von Niels Bohr postulierten stabilen Zuständen führt.

Die Schrödinger-Gleichung ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung. Die Mathematik kennt analytische und numerische Methoden zu ihrer Lösung. Diese sollen hier aber nicht behandelt werden. Wir benutzen den dritten Weg, wie wir ihn oben beschritten haben: Wir 'erraten' eine Lösung, indem wir uns einfach davon überzeugen, dass eine Funktion die Gleichung erfüllt. Das ist möglich, weil andere die ersten beiden Wege gegangen sind und die

interessanten Formen des Potentials und damit die möglichen Formen der Lösung begrenzt sind.

An die Wellenfunktion $\Psi(x)$ können einige physikalische Anforderungen gestellt werden. Nicht alle mathematisch möglichen Lösungen der Gleichung sind auch physikalisch relevant. Dies war schon in der klassischen Physik der Fall, als wir z.B. forderten, dass Massen positiv sind, auch wenn eine Gleichung für $m < 0$ ebenfalls gelöst wurde. In der Quantenmechanik ergeben sich die Anforderungen an Ψ aus der Interpretation von $|\Psi(x)|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte: Ψ darf nicht so 'komisch' sein, dass $|\Psi(x)|^2$ keine Wahrscheinlichkeitsdichte mehr sein kann. Daraus folgende diese *Randbedingungen*

1. $\Psi(x)$ muss stetig sein
2. $\Psi(x)$ muss gleich Null sein an Orten, an denen das Teilchen physikalisch nicht sein kann
3. $\Psi(x)$ strebt gegen Null für x gegen $\pm\infty$
4. $\Psi(x)$ muss normiert sein

Eine sehr nützliche Eigenschaft der Schrödingergleichung ist ihre Linearität. Wenn Ψ_1 und Ψ_2 Lösungen der Schrödingergleichung für die gleiche Energie E sind, dann sind es auch die Linearkombinationen der beiden.

$$\Phi = a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2 \quad . \quad (4.10)$$

Die Normierungsanforderung legt dann die a_i teilweise fest.

Quantisierung

Wir haben die Quantisierung der Energie und anderer Größen als zentrales Element der Quantenmechanik angesprochen. In der Schrödingergleichung scheint auf den ersten Blick nichts quantisiert zu sein. Sobald aber das Potential $U(x)$ die Bewegung des Teilchens einschränkt, gibt es nicht mehr für jede Energie E eine Lösung. Für die allermeisten Werte von E ist die Differentialgleichung unlösbar. Es gibt dann nur wenige diskrete Lösungen mit bestimmten, quantisierten Werten E_n .

Beispiel: Teilchen im Kasten

Wir hatten das Teilchen im Kasten bereits im Kapitel über die Quantisierung behandelt. Damals war es aber nur eine Hypothese, dass die de Broglie Wellenlänge zu stehenden Wellen im Kasten führen muss. Jetzt können wir es besser. Unsere Herangehensweise ist typisch für solche Aufgaben.

Potential

Zuerst müssen wir das Potential $U(x)$ finden, das unsere Situation 'Teilchen im Kasten' beschreibt. Der Kasten hat die Länge L und die Wände sind starr, geben nicht nach und absorbieren keine Energie. Dies sind, wie so oft, vereinfachende Annahmen.

Als Konsequenz dieser Annahmen kann sich das Teilchen im Bereich $0 < x < L$ frei bewegen. An den Enden, d.h. bei $x = 0$ und $x = L$, wird das Teilchen unabhängig von seiner Energie reflektiert. Die Bereiche $x < 0$ und $x > L$ sind verboten. Das Teilchen kann die Box nicht verlassen. Dieser Zustand wird durch das Potential

$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.11)$$

beschrieben. Innerhalb des Kastens hat das Teilchen nur kinetische Energie, das Potential ist Null. Aber egal wie groß die Gesamtenergie des Teilchens ist, sie reicht niemals aus, um die unendlich große potenzielle Energie außerhalb des Kastens aufzubringen. Das Teilchen kann den Kasten nicht verlassen.

Randbedingungen

Wir zeichnen das Potenzial (Abb. 4.2). Wir schneiden die Potentialstufen, die ins Unendliche gehen würden, ab und ersetzen sie durch einen Pfeil nach oben.

Das Teilchen kann sich physikalisch nicht außerhalb des Kastens befinden. Daher muss die Wellenfunktion dort Null sein, d.h.

$$\Psi(x) = 0 \quad \text{für } x < 0 \quad \text{oder} \quad x > L \quad . \quad (4.12)$$

Daher ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(x)|^2$ in diesen Bereichen gleich Null.

Die Wellenfunktion muss ebenfalls stetig sein. Deshalb muss sie auch an den Rändern des Kastens Null sein, d. h.

$$\Psi(x) = 0 \quad \text{für } x = 0 \quad \text{oder} \quad x = L \quad . \quad (4.13)$$

Unabhängig von der Form der Wellenfunktion im Kasten muss es an den Wänden einen Knoten geben.

Lösung der Gleichung

Wir suchen eine Lösung der Schrödingergleichung Gl. 4.1 für $U = 0$, also nur im Bereich $0 < x < L$. Alles andere haben wir schon. Eine Lösung bedeutet, dass wir sowohl eine Funktion $\Psi(x)$ als auch die zugehörige Energie E finden müssen. Wir schreiben die Schrödingergleichung Gl. 4.1 mit $\beta^2 = 2mE/\hbar^2$ als

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = -\beta^2 \Psi(x) \quad . \quad (4.14)$$

Diese Differentialgleichung wird durch Sinus und Kosinus gelöst, also ist

$$\Psi(x) = A \sin \beta x + B \cos \beta x \quad (4.15)$$

die allgemeine Lösung.

Die Unbekannten A und B müssen nun so gefunden werden, dass die Randbedingungen erfüllt sind. Für $x = 0$ muss Ψ Null sein:

$$\Psi(0) = A \sin 0 + B \cos 0 = B \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{also} \quad B = 0 \quad . \quad (4.16)$$

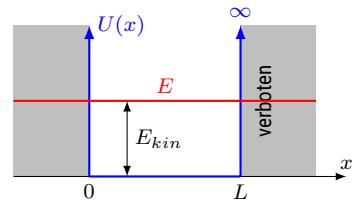


Abbildung 4.2: Potential: Teilchen im Kasten

Ebenso muss Ψ bei $x = L$ Null sein, also

$$\Psi(L) = A \sin \beta L \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{also} \quad \beta L = n \pi \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (4.17)$$

Der Fall $n = 0$ ist physikalisch unsinnig, da hier $\Psi = 0$ für alle x , also überhaupt kein Teilchen vorhanden wäre.

Damit haben wir eine unendliche Menge an Wellenfunktionen gefunden

$$\Psi_n(x) = A \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (4.18)$$

Die Konstante A werden wir unten aus der Normierung bestimmen.

Energie-Eigenwerte

Dann interessieren uns die möglichen Werte der Energie E , die zu diesen Wellenfunktionen Ψ_n gehören. Mit der Definition von β finden wir

$$\beta_n = \frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar} = \frac{n\pi}{L} \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.19)$$

und so

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (4.20)$$

Damit haben wir die Quantisierung. Nur diese Energiewerte sind für ein Teilchen im Kasten möglich. Dies ist eine Folge des Kastens, des *confinement*, nicht eine Eigenschaft des Teilchens selbst. Abb. 4.3 skizziert diese Leiter der Energie-Eigenwerte. In solchen Skizzen hat nur die vertikale Achse als Energieachse eine Bedeutung. Die horizontale Achse hat keine physikalische Bedeutung und dient nur der graphischen Darstellung.

Damit haben wir eine Theorie, mit der wir die Ergebnisse des letzten Kapitels erreichen können, ohne phänomenologische Annahmen machen zu müssen.

Normierung

Schließlich muss die Wellenfunktion Ψ noch normiert werden. Das Integral über den Betrag von Ψ muss eins ergeben, da das Teilchen irgendwo sein muss, also

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1 . \quad (4.21)$$

Da der Kasten das Teilchen auf den Bereich zwischen 0 und L beschränkt, genügt es, über dieses Intervall zu integrieren, d.h.

$$\int_0^L \left| A_n \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \right|^2 dx = A_n^2 \int_0^L \sin^2 \left(\frac{n\pi}{L} x \right) dx = A_n^2 \frac{L}{2} = 1 \quad (4.22)$$

also

$$A_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad \text{für alle } n . \quad (4.23)$$

Damit haben wir die normierte Wellenfunktion gefunden:

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right) & \text{für } 0 \leq x \leq L \\ 0 & \text{für } x < 0 \text{ oder } x > L \end{cases} . \quad (4.24)$$

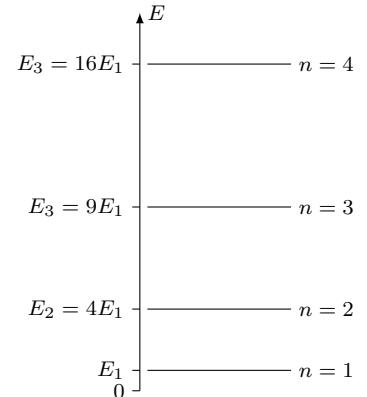


Abbildung 4.3: Energieniveaus des Teilchens im Kasten

Interpretation

Wir wissen für das Teilchen im Kasten, dass die möglichen diskreten Werte der Energie durch Gl. 4.20 gegeben sind. Es gibt eine minimale Energie

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (4.25)$$

und alle anderen steigen quadratisch in n an. Die Wellenfunktion ist eine stehende Welle, gegeben durch Gl. 4.24. Die Zahl n beschreibt die Anzahl der Bäuche. An den Wänden des Kastens befinden sich immer Knoten. Dies sind die stationären Zustände des Systems, wie Niels Bohr sie gefordert hat.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist gegeben durch

$$P_n(x) = |\Psi_n(x)|^2 = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad . \quad (4.26)$$

Abbildung 4.4 zeigt dies für die ersten Werte von n . Es gibt also Bereiche entlang des Ortes x , in denen die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zu finden, gleich Null ist. Und es gibt n Bereiche, in denen die Wahrscheinlichkeit maximal wird.

Skizzen vom Typ 4.4 werden gerne verwendet, um Wellenfunktionen und Eigenenergien gleichzeitig darzustellen. Dabei ist jedoch Vorsicht geboten. Das Potential $U(x)$ ist leicht verständlich und wird 'wie üblich' gezeichnet. Die Eigenenergie E_n hat keine x -Abhängigkeit. Nur die Lage der Linie auf der y -Achse ist von Bedeutung. Die Energie E_n und das Potential $U(x)$ haben jedoch eine gemeinsame Energie-y-Achse. Die Wellenfunktion $\Psi_n(x)$ teilt sich mit dem Potential die x -Achse. Man verschiebt aber gerne den Nullpunkt von $\Psi_n(x)$ so, dass er auf E_n liegt. Und natürlich hat $\Psi_n(x)$ eine andere Einheit als Energie. Es gibt also eine zweite Skala für die y -Achse, aber die zeichnet man eigentlich nie ein.

Zum Weiterdenken

1. In dieser Simulation² können Sie das alles ausprobieren.

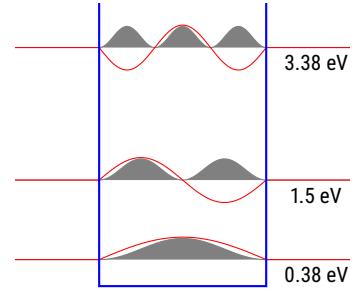


Abbildung 4.4: Teilchen im Kasten, 1 nm breit, hier mit Energie-Eigenwerten für ein Elektron.

² Simulation 'Quantum_Bound_States'

Nullpunktenergie

Eine wichtige und für die Quantenmechanik charakteristische Eigenschaft des Teilchens im Kasten ist die *Nullpunktenergie*. Der Zustand der niedrigsten Energie ist

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} > 0 \quad . \quad (4.27)$$

Obwohl das Potential $U(x)$ Null ist, hat das Teilchen selbst im Grundzustand eine Energie, die etwas höher ist als der 'Boden' des Potentialtopfes. Diese Energie muss in der kinetischen Energie enthalten sein, d.h. das Teilchen bewegt sich! In der Quantenmechanik befindet sich ein Teilchen im Kasten nie in Ruhe. Selbst im Grundzustand bewegt es sich mit

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad . \quad (4.28)$$

Nach der Heisenbergschen Unschärferelation muss das so sein. Wir wissen, dass das Teilchen irgendwo im Kasten ist. Daher ist die Ortsunschärfe

$\Delta x = L$. Würde sich das Teilchen nicht bewegen, wäre seine Geschwindigkeit gleich Null und damit genau bekannt. Die Geschwindigkeitsunschärfe und damit die Impulsunschärfe wäre also ebenfalls Null, womit die Heisenbergsche Unschärferelation verletzt wäre. Die Impulsunschärfe kann also nicht Null sein. Ein Teilchen, das sich nur in einem begrenzten Raumbereich aufhalten kann, muss in Bewegung sein, muss eine Impulsunschärfe haben.

Korrespondenzprinzip

Der Welle-Teilchen-Dualismus ist uns an verschiedenen Stellen begegnet. Objekte auf der atomaren Skala können nicht mehr nur als Welle oder nur als Teilchen beschrieben werden, sondern sind beides oder nichts von beidem. Unsere Bilder sind zu schwach, um diese Objekte zu beschreiben. Es hat sich jedoch gezeigt, dass man den Übergang von der mikroskopischen zur makroskopischen Welt nutzen kann, um die Konsistenz der mikroskopischen Beschreibung zu überprüfen.

Die Idee ist, dass ein mikroskopisches Modell für große Quantenzahlen in ein klassisches makroskopisches Modell übergehen muss. Dies ist das *Korrespondenzprinzip* von Niels Bohr. Versuchen wir es für das Teilchen im Kasten. Die betrachtete Größe ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x)$ (Gl. 4.26). Wir stellen uns einen großen makroskopischen Kasten vor, in dem sich ein Teilchen mit der Geschwindigkeit $v(x)$ periodisch hin und her bewegt, weil es am Ende reflektiert wird. Die Periodendauer ist T und die Länge des Kastens wiederum L . Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen am Ort x in einem Streifen der Breite δx zu finden, hängt von der Zeit δt ab, die das Teilchen benötigt, um die Strecke $\delta x = v(x)\delta t$ zu durchlaufen. Wenn wir berücksichtigen, dass das Teilchen den Ort x zweimal pro Umlauf passiert, dann ist die Wahrscheinlichkeit

$$WK(x, \delta x) = \frac{\delta t}{2T} = \frac{\delta x}{2Tv(x)} \quad (4.29)$$

und die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P(x) = \frac{WK(x, \delta x)}{\delta x} = \frac{1}{2Tv(x)} \quad . \quad (4.30)$$

Dies gilt für jede Form der Bewegung, also für jedes Geschwindigkeitsprofil $v(x)$.

Für das Teilchen im Kasten ist die Geschwindigkeit konstant, also

$$v(x) = \frac{2L}{T} \quad \text{und} \quad P(x) = \frac{1}{L} \quad . \quad (4.31)$$

Im klassischen Fall ist die Wahrscheinlichkeitsdichte über die Position im Kasten konstant. Wie passt das mit dem \sin^2 aus Gl. 4.26 zusammen? Mit zunehmender Quantenzahl n wird die Oszillation von $P_n(x)$ immer schneller. Für sehr große n entstehen dann räumlich so dicht beieinander liegende Streifen, dass diese nicht mehr aufgelöst werden können und nur noch ein Mittelwert beobachtet wird. Dieser Mittelwert ist genau $1/L$!

Beispiel: Potentialtopf

Nun machen wir unser Teilchen-im-Kasten-Modell etwas realistischer. Das Potential $U(x)$ soll außerhalb des Kastens nicht mehr unendlich groß sein, sondern einen endlichen Wert U_0 annehmen, also

$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L \\ U_0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (4.32)$$

Alternativ kann der Energienullpunkt auch auf das Plateau außerhalb des Kastens gelegt werden und der Boden auf $-U_0$. Der Energienullpunkt ist immer verschiebbar.

Im klassischen Fall ist das Teilchen im Kasten gebunden und kann ihn nicht verlassen, solange seine Energie $E < U_0$ ist. Für größere Energien kann das Teilchen dem Kasten entkommen.

In der Quantenmechanik ist die Situation ähnlich. Die Berechnung ist in den üblichen Lehrbüchern der Quantenmechanik enthalten. Hier diskutieren wir nur die Ergebnisse. Abbildung 4.5 zeigt ein Beispiel für einen Elektron in einem Kasten mit einer Breite von 1 nm und einer Tiefe von 3 eV, wie er für Elektronen in Halbleitern typisch ist.

- Die Zustände sind weiterhin quantisiert. Nur bestimmte diskrete Energiewerte können angenommen werden.
- Es gibt nur eine endliche Anzahl von gebundenen Zuständen mit $E < U_0$. Die genaue Anzahl hängt von den Parametern des Topfes ab.
- Die Wellenfunktionen sind ähnlich denen des Teilchens im Kasten. Die Anzahl der Bäuche entspricht der Quantenzahl n .
- Der Hauptunterschied besteht darin, dass nun die Wellenfunktionen und damit auch die Wahrscheinlichkeitsdichte in den klassisch verbotenen Bereich hineinreichen. Das Teilchen wird an dieser niedrigen Wand reflektiert, dringt dabei aber teilweise in die Wand ein.

Wenn man die Wellenfunktionen im klassisch verbotenen Bereich $x > L$ berechnet, findet man

$$\Psi(x) = \Psi_L e^{-(x-L)/\eta} \quad \text{für } x > L \quad (4.33)$$

wobei Ψ_L der Wert der Wellenfunktion am Ort $x = L$ ist, der über die Lösung im Bereich $0 \leq x \leq L$ gefunden werden muss. Die charakteristische Abfall-Länge η ist

$$\eta = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(U_0 - E)}} \quad \text{für } U_0 > E. \quad (4.34)$$

Nach dieser Länge η ist die Wellenfunktion in der Wand auf $e^{-1} \approx 0.37$ abgefallen. Für makroskopische Teilchen ist die Eindringtiefe oder Abfall-Länge η vernachlässigbar, nicht aber für Quantenobjekte. Diese sind etwas 'unscharf' und werden nicht direkt an der Wand reflektiert, sondern etwas später.

Das Teilchen im Potentialtopf ist ein häufig verwendetes Modell. Es beschreibt z.B. sehr gut Neutronen und Protonen in Atomkernen oder Elektronen in gezielt strukturierten Halbleitern, wie sie in Halbleiterlasern verwendet werden.

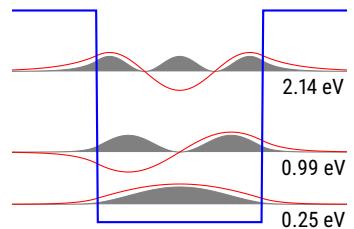


Abbildung 4.5: Potentialtopf für ein Elektron, 1 nm breit und 3 eV tief. Es gibt nur diese 3 gebundenen Zustände.

Wellenfunktionen raten

Für viele Zwecke ist es ausreichend, die ungefähre Form der Wellenfunktion bei gegebenem Potential zu erraten. Dazu müssen die oben definierten Randbedingungen erfüllt sein. Zwei weitere Punkte kommen hinzu:

de Broglie Wellenlänge Die de Broglie Wellenlänge ist proportional zu $1/p$, bzw. $1/\sqrt{E_{kin}}$. Über 'tiefen' Stellen des Potentials U ist E_{kin} größer und damit die Wellenlänge kürzer.

Wahrscheinlichkeitsdichte Nach dem Korrespondenzprinzip ist die Wahrscheinlichkeitsdichte an Stellen größer, an denen das Teilchen langsamer ist. An 'flachen' Stellen des Potentials ist E_{kin} kleiner und damit die Amplitude der Wellenfunktion größer.

Man zeichnet also zunächst das Potential $U(x)$ und trägt den Energieeinheit E ein. Die Wellenfunktion oszilliert im klassisch erlaubten Bereich, d.h. wenn $E > U(x)$. Die Quantenzahl n gibt die Anzahl der Bäuche der Oszillation an. Wellenlänge und Amplitude der Oszillation variieren mit $U(x)$, wie gerade beschrieben. Bei unendlich hohen Potentialwällen ist die Wellenfunktion gleich Null, ansonsten fällt sie exponentiell in den klassisch verbotenen Bereich ab. Die Abklinglänge ist umso größer, je kleiner der Abstand zwischen E und der Ebene U_0 des Potentials ist.

Beispiel: Harmonischer Oszillator

Der harmonische Oszillator ist eines der zentralen Modelle der klassischen Physik. Es wirkt eine Rückstellkraft, die proportional zur Auslenkung x ist. Diese wird durch ein parabelförmiges Potential beschrieben:

$$U(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad . \quad (4.35)$$

Es handelt sich quasi um einen Potentialtopf mit gekrümmtem Boden. Ein klassisches Teilchen schwingt mit der Kreisfrequenz ω

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad . \quad (4.36)$$

In der Quantenmechanik lösen wir die Schrödingergleichung Gl. 4.1 mit dem harmonischen Potential 4.35. Die Lösungen sind Hermitesche Funktionen, deren erste 3 lauten

$$\Psi_1(x) = A_1 e^{-x^2/2b^2} \quad (4.37)$$

$$\Psi_2(x) = A_2 \frac{x}{b} e^{-x^2/2b^2} \quad (4.38)$$

$$\Psi_3(x) = A_3 \left(1 - \frac{2x^2}{b^2}\right) e^{-x^2/2b^2} \quad (4.39)$$

mit der Abkürzung

$$b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad . \quad (4.40)$$

Die Länge b ist gerade die maximale Auslenkung eines klassischen Oszillators bei der Energie des Grundzustandes $n = 1$. Die Konstanten A_i sind so

gewählt, dass die Wellenfunktionen Ψ_i normiert sind. Auch diese Wellenfunktionen zeigen eine Oszillation und auch hier gibt die Quantenzahl n die Anzahl der Bäuche an. Da die Wände des Potentialtopfs nicht unendlich hoch sind, ragen die Wellenfunktionen etwas über die klassischen Umkehrpunkte bei $U(x) = E_n$ hinaus.

Die zugehörigen Eigenenergien E_i sind

$$E_n = \left(n - \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (4.41)$$

Die Zustände im quantenmechanischen harmonischen Oszillator sind also äquidistant im Abstand $\hbar\omega$, im Gegensatz zum Kasten, in dem die Abstände quadratisch zunehmen. Auch hier gibt es wieder eine Nullpunktsenergie $E_1 = \hbar\omega/2$, die mit der Nullpunktbewegung des Oszillators verbunden ist. Ein quantenmechanisches Pendel steht also niemals still.

Auch hier gilt das Korrespondenzprinzip. Für große Quantenzahlen geht die Bewegung des quantenmechanischen harmonischen Oszillators in die klassische Bewegung über. Die Skizze 4.7 zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Zustand $n = 11$ im Vergleich zum klassischen Fall. Gut zu erkennen ist die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Umkehrpunkten der Bewegung, an denen die Geschwindigkeit gering ist.

Dieses Modell des quantenmechanischen harmonischen Oszillators beschreibt z.B. gut die Schwingung von Atomen, die in Molekülen oder Festkörpern gebunden sind.

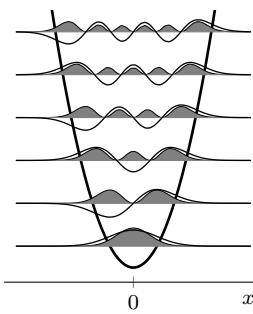


Abbildung 4.6: Wellenfunktionen und Wahrscheinlichkeitsdichte im harmonischen Oszillator

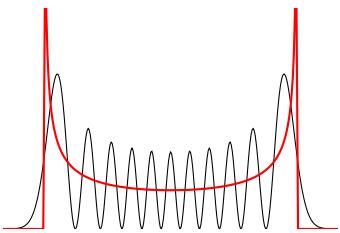


Abbildung 4.7: Klassische (dick) und quantenmechanische (dünn, $n = 11$) Wahrscheinlichkeitsdichte des harmonischen Oszillators.

Beispiel: Tunneln durch eine Barriere

Als letztes Beispiel betrachten wir eine Barriere wie in Abb. 4.8 skizziert ist. Das Potential $U(x)$ ist überall Null, nur in einem kurzen Bereich nimmt es den Wert $U_0 > 0$ an. Die Übergänge dazwischen sind nicht so wichtig und werden hier als trapezförmig gezeichnet.

Ein klassisches Teilchen mit der Energie $0 < E < U_0$ würde sich über weite Strecken mit konstanter Geschwindigkeit bewegen und dann den Potentialberg hinaufklettern, bis am Ort x_0 der Punkt $U(x_0) = E$ erreicht ist. Dann ist alle kinetische Energie in potentielle Energie umgewandelt, das Teilchen kommt zum Stillstand und rollt den Berg wieder hinunter, hat also seine Bewegungsrichtung geändert. Nur wenn ein Teilchen die Energie $E > U_0$ besitzt, kann es die Barriere überwinden.

Anders verhält es sich in der Quantenmechanik. Wir haben bereits gesehen, dass quantenmechanische Teilchen in den klassisch verbotenen Bereich eintreten können und ihre Wellenfunktion dort exponentiell abfällt. Dies geschieht nun auch an der Barriere für $E < U_0$. Wenn aber die Barriere so dünn ist, dass die Wellenfunktion auch am hinteren Ende noch nicht auf Null gefallen ist, dann tritt das Teilchen dort aus und bewegt sich normal weiter. Man sagt, dass das Teilchen durch die Barriere getunnelt ist.

Auf beiden Seiten³ der Barriere, in den klassisch zulässigen Bereichen, wird die Wellenfunktion des Teilchens durch Sinus- und Kosinusfunktionen beschrieben, wie wir es ganz am Anfang des Kapitels getan haben. Alternativ kann auch eine komplexwertige Wellenfunktion angenommen werden, z. B.

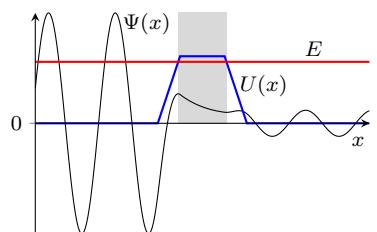


Abbildung 4.8: Tunneln durch eine Barriere. Dargestellt ist der Realteil der Wellenfunktion $\Psi(x)$. Der grau unterlegte Bereich $U > E$ ist klassisch verboten.

³ diese Rechnung nimmt senkrechte Wände der Barriere an

links von der Barriere mit der Breite w bei $0 < x < w$

$$\Psi(x < 0) = \Psi_+ e^{i\beta x} + \Psi_- e^{-i\beta x} \quad (4.42)$$

mit den komplexwertigen Konstanten Ψ_{\pm} und $\beta = \sqrt{2mE}/\hbar$ wie oben. Da wir die Wellenfunktion Ψ selbst nicht beobachten können, ist es auch kein Problem, wenn sie komplexwertig ist. Beobachtbar ist das Betragsquadrat $|\Psi|^2$, das auch hier existiert.

Innerhalb der Barriere fällt die Wellenfunktion dann exponentiell ab

$$\Psi(0 \leq x \leq w) = \Psi_{Kante} e^{-x/\eta} \quad (4.43)$$

mit einer Abfall-Länge η wie oben

$$\eta = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(U_0 - E)}} \quad \text{für } U_0 > E \quad . \quad (4.44)$$

Für die gesamte Wellenfunktion werden die drei Teile links, Barriere und rechts so zusammengesetzt, dass die Übergänge stetig sind. Der Ansatz als Sinuswelle oder Exponentialfunktion ist nicht normierbar, was in diesem Fall toleriert werden muss. Alternativ könnte man mit einem Wellenpaket arbeiten, was aber komplizierter ist.

Wie auch Abbildung 4.8 zeigt, ist die Amplitude der Wellenfunktion nach der Barriere kleiner als vorher. Dies kann man als Tunnel-Wahrscheinlichkeit beschreiben, d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen, das links auf die Barriere trifft, rechts wieder herauskommt (andernfalls wird es reflektiert, geht aber nie verloren). Diese Wahrscheinlichkeit beträgt

$$P_{tunnel} = \frac{|\Psi(w)|^2}{|\Psi(0)|^2} = e^{-2w/\eta} \quad . \quad (4.45)$$

Diese Wahrscheinlichkeit P_{tunnel} bzw. die Abklinglänge η hängt stark von der Breite und Form der Barriere und der Differenz zwischen der Teilchenenergie E und der Barrierenhöhe U_0 ab.

Im *Rastertunnelmikroskop* (engl. scanning tunneling microscope, STM) wird dieser Effekt ausgenutzt. Elektronen tunnellen durch einen kleinen ($< 1 \text{ nm}$) Vakuumspalt zwischen einer Metallspitze und der leitfähigen Probe. Die Stromstärke der tunnelnden Elektronen wird als Funktion der Spitzenposition gemessen und als Bild aufgetragen. Manchmal wird eine Pseudo-3D-Darstellung verwendet, bei der Bereiche mit höheren Strömen als Berge dargestellt werden.

Zum Weiterdenken

2. In dieser Simulation⁴ können Sie das alles ausprobieren.

⁴ [Simulation 'Quantum_Tunneling_and_Wave_Packets'](#)

Korrespondenz zur Optik

Photonen sind Quantenteilchen, die der Quantenmechanik unterliegen. Gleichzeitig wird Licht aber auch durch die Elektrodynamik und die Optik gut beschrieben. Viele Experimente mit Quantenteilchen lassen sich mit Photonen durchführen. Die Ergebnisse müssen aufgrund des Korrespondenzprinzips mit denen der Optik übereinstimmen.

Die Reflexion an einer Barriere eines Quantenteilchens entspricht in der Optik der Totalreflexion am Übergang von einem dichten zu einem dünnen Medium. Auch hier dringt das Lichtfeld etwas in das dünne Medium ein (ein Bruchteil der Wellenlänge), wird aber dennoch vollständig reflektiert.

Man kann jedoch ein zweites, ebenfalls optisch dichtes Medium nahe an das erste heranbringen und nur einen dünnen Bereich des dünnen Mediums stehen lassen. Durch diesen Spalt kann das Photon tunneln. Klassisch wird dies als frustrierte Totalreflexion bezeichnet, die genau denselben Gesetzen folgt. Dieser Effekt wird manchmal in optischen Strahlteilern ausgenutzt.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Literatur

Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).

Haken, H. und H.C. Wolf (2004). *Atom- und Quantenphysik*. Springer. [↗](#).

Halliday, David (2020). *Halliday Physik für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge*. Hrsg. von Robert Resnick, Jearl Walker und Stephan W. Koch. Weinheim: Wiley-VCH. [↗](#).

Harris, Randy (2013). *Moderne Physik*. Pearson. [↗](#).

Knight, Randall Dewey (2023). *Physics for scientists and engineers*. Fifth edition. Pearson. [↗](#).

Kapitel 5

Quantentheorie des H-Atoms

Markus Lippitz
14. November 2024

Überblick

In diesem Kapitel knüpfen wir an die Beschreibung der Atommodelle in Kapitel 2 an und führen das quantenmechanische Modell des Wasserstoffatoms ein. Die Lösung der dreidimensionalen Schrödinger-Gleichung eines Elektrons im kugelsymmetrischen Coulomb-Potential liefert die gleichen Energien wie das Bohr'sche Modell, da sie mit dem Experiment übereinstimmen müssen. Außerdem findet man eine Quantisierung des Drehimpulses, wie sie auch von Bohr vorgeschlagen wurde, allerdings mit etwas anderen Werten.

Eine genauere Messung der Übergangslinien im Wasserstoffatom zeigt jedoch Abweichungen vom Bohr'schen Modell und damit auch von diesem einfachen quantenmechanischen Modell. Neben dem Coulomb-Potential gibt es noch weitere Beiträge zur potentiellen Energie des Elektrons. Zentral ist dabei der Spin des Elektrons, den wir zur Erklärung des Stern-Gerlach-Experiments einführen werden. Der Spin ähnelt einem Drehimpuls und ist mit einem magnetischen Moment verbunden. Ein Magnetfeld, das durch die Bahnbewegung entsteht, führt zu einem Energiebeitrag des magnetischen Moments.

Heute dient das Wasserstoffatom als Präzisionstest für unsere Modelle, deren Details hier den Rahmen sprengen würden. Derzeit gibt es jedoch keine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment.

Dieses und die beiden folgenden Kapitel sind in vielfältiger Weise miteinander verknüpft. An einigen Stellen muss ich daher den folgenden Kapiteln etwas voreignen. Die Reihenfolge ein Elektron – viele Elektronen – Magnetfeld ist nicht die einzige mögliche. In manchen Büchern ist die Reihenfolge anders. Ich beginne wieder mit Knight, 2023, um dann zu Demtröder, 2016 überzugehen. Gut lesbar finde ich immer noch Harris, 2013 und auch Heintze, 2019.

Schrödinger-Gleichung in 3 Dimensionen

In der Quantenmechanik ist das Wasserstoffatom nur eine spezielle Form eines Potentialtopfs, nämlich ein dreidimensionaler Topf mit kugelsymmetri-



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

schem Potential, das durch das Coulombpotential gegeben ist. Das Potential hängt also nur vom Abstand r zwischen Kern und Elektron ab, nicht von einer Richtung¹

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (5.1)$$

weil sowohl Kern als auch Elektron jeweils die Ladung $\pm e$ tragen.

Im letzten Kapitel hatte ich die Schrödinger-Gleichung in einer Dimension x geschrieben, hier nun in 3 Dimensionen, ganz analog dazu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + [U(\mathbf{r}) - E] \Psi(\mathbf{r}) = 0 \quad . \quad (5.2)$$

mit dem Quadrat des Nabla-Operators ∇^2 als Abkürzung für

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (5.3)$$

d.h. die Summe der doppelten (partiellen) Ableitungen in den drei Raumrichtungen. Wie im letzten Kapitel werden wir das nie wirklich selbst ausrechnen, sondern uns nur die Lösung anschauen. Die Rechnung findet man in jedem Buch zur Quantenmechanik.

Quantenzahlen des Wasserstoff-Atoms

In einer Dimension haben wir im letzten Kapitel gesehen, dass die Beschränkung des Teilchens auf einen Raumbereich zur Quantisierung der Energie und damit zur Quantenzahl n führt, mit der wir die möglichen Energiewerte durchnummerniert haben. Nur diese Energien waren möglich, nur diese Wellenfunktionen lösten die Schrödinger-Gleichung. Das gleiche gilt in drei Dimensionen. Schränkt man das Teilchen in drei Raumrichtungen ein, so erhält man drei Quantisierungen. Drei verschiedene Größen können nur bestimmte quantisierte Werte annehmen, wenn die Schrödinger-Gleichung für das kugelsymmetrische Coulombpotential gelöst werden soll. Dies sind

Hauptquantenzahl Die Zahl n , die die Energien durchnummert, wird nun Hauptquantenzahl genannt, da weitere Quantenzahlen hinzukommen. Die zugehörigen Eigenenergien sind

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_B} \right) = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3 \dots \quad (5.4)$$

mit dem Bohr-Radius $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(me^2) \approx 0.5 \text{ Å}$. Das sind die gleichen Energien, die wir auch im Bohrmodell gefunden haben.

Drehimpuls-Quantenzahl Der Bahndrehimpuls \mathbf{l} des Elektrons² ist in seiner Länge quantisiert

$$|\mathbf{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad . \quad (5.5)$$

Diese Zahl l wird (Bahn-)Drehimpuls-Quantenzahl genannt.

Magnetische Quantenzahl Die z-Komponente l_z des Bahndrehimpulses \mathbf{l} ist ebenfalls quantisiert

$$l_z = m\hbar \quad \text{mit } m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \quad . \quad (5.6)$$

Diese Zahl m wird magnetische Quantenzahl genannt. Den Grund für diesen Namen sehen wir unten.

¹ Ich verwende 'fette' Buchstaben wie \mathbf{r} für Vektoren und 'dünne' Buchstaben wie r für die Länge dieser Vektoren.

² In diesem Kapitel gibt es nur ein Elektron und Drehimpuls und Spin haben kleine Buchstaben. Im nächsten Kapitel ist das anders.

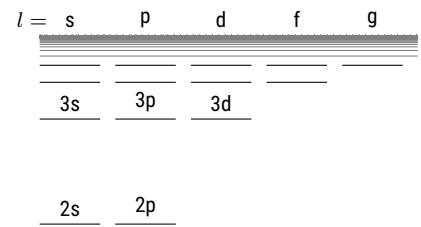
Jeder stationäre Zustand des Wasserstoffatoms ist also durch drei Zahlen (n, l, m) definiert. Jede dieser Zahlen beschreibt eine physikalische Eigenschaft des Atoms, wobei die Energie im Wasserstoffatom nur von der Hauptquantenzahl n abhängt.

In anderen Atomen und bei einer Erweiterung des Modells aufgrund der Relativitätstheorie (siehe unten) hat dann auch die Drehimpulsquantenzahl l einen Einfluss auf die Energie. Man bezeichnet daher die Zustände der Elektronen in Atomen mit den beiden Zahlen n und l (nicht aber m). Dazu kodiert man die Drehimpuls-Quantenzahl als Buchstaben nach folgendem Schema

$$l = 0, 1, 2, 3 \quad \text{ergibt Buchstaben s, p, d, f} \quad . \quad (5.7)$$

Der Zustand $(n, l) = (1, 0)$ wird 1s genannt. Der Zustand $(n, l) = (3, 2)$ heißt 3d. Da die magnetische Quantenzahl m insgesamt $2l + 1$ Werte annehmen kann, ist der Zustand 3d 5-fach entartet, der Grundzustand 1s dagegen nicht.

Abbildung 5.1 zeigt die möglichen Zustände (ohne m -Entartung). Die Bedingung $n > l$ führt zu dieser dreieckigen Anordnung. Alle Zustände mit gleichem n haben die gleiche Energie. Die Zustände liegen mit zunehmender Hauptquantenzahl n immer näher an der Ionisationsgrenze $E = 0$. Die Abhängigkeit von n ist genau wie beim Bohr-Modell.



Quantisierung des Drehimpulses

Wir müssen noch etwas genauer auf den Drehimpuls eingehen. Wir haben schon beim Bohrmodell gesehen, dass der Bahndrehimpuls quantisiert ist. Damals konnte er nur ganzzahlige Vielfache von \hbar annehmen. Jetzt ist es ähnlich, nur die Werte sind etwas anders, nämlich wie oben

$$|\mathbf{l}| = \hbar \sqrt{l(l+1)} = 0, \sqrt{2}\hbar, \sqrt{6}\hbar, \sqrt{12}\hbar, \dots \quad (5.8)$$

mit einer ganzen Zahl $l \geq 0$.

Dies ist die Länge des Drehimpulsvektors \mathbf{l} . Seine drei kartesischen Komponenten sind l_x , l_y und l_z und natürlich

$$|\mathbf{l}|^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 \quad . \quad (5.9)$$

Jede der kartesischen Komponenten muss kleiner als die Länge sein, also

$$l_{x,y,z}^2 \leq |\mathbf{l}|^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad (5.10)$$

Die Besonderheit des Drehimpulses in der Quantenmechanik ist nun, dass eine beliebige Komponente $l_{x,y,z}$ und die Länge $|\mathbf{l}|$ zusammen gleichzeitig ohne Unschärfe gemessen werden können. Über die beiden anderen Komponenten kann man dann aber nichts mehr sagen, außer dass sie zusammen die richtige Gesamtlänge ergeben müssen. Wenn man also l und l_z gemessen hat, kann man nur noch sagen

$$l_x^2 + l_y^2 = |\mathbf{l}|^2 - l_z^2 \quad (5.11)$$

Die Aufteilung zwischen l_x und l_y ist jedoch nicht festgelegt. Man kann sie sich als einen Vektor \mathbf{l} vorstellen, dessen Spitze auf einem Kreis liegt,

Abbildung 5.1: Eigenenergien im Wasserstoffatom. Die vertikale Energie-Skala ist maßstabsgerecht.

der durch Gl. 5.11 beschrieben wird, oder als einen Vektor, der einen Kegel beschreibt. Da l_z ebenfalls quantisiert ist, gibt es $2l + 1$ solcher Kreise bzw. Kegel.

Unabhängig davon, welche der drei kartesischen Komponenten gemessen wird, sind die beiden anderen immer innerhalb der genannten Grenzen unbestimmt. Typischerweise legt man das Koordinatensystem so an, dass die gemessene Komponente l_z ist. In der Quantenmechanik ist es auch unerheblich, ob man diese Komponente tatsächlich misst oder nur messen kann³. Wie wir weiter unten sehen werden, ist der Drehimpuls mit einem magnetischen Moment verbunden, dessen Orientierung im Magnetfeld einen Energiebeitrag liefert. Die Orientierung eines äußeren Magnetfeldes definiert also die Richtung der z-Koordinate. Daher wird die Quantenzahl m von l_z auch als magnetische Quantenzahl bezeichnet.

Eine Konsequenz der Quantisierung von $|l|$ und l_z ist, dass der Vektor l niemals exakt in z-Richtung orientiert sein kann. Es kann nie $l_z = |l|$ sein, weil l_z ein ganzzahliges Vielfaches von \hbar ist, $|l|$ aber diesen $\sqrt{l(l+1)}$ -Term hat, der immer etwas größer als l ist. Nur im Grenzfall sehr großer l (im Korrespondenzprinzip) ist eine reine z-Orientierung möglich.

Weiterhin ist bemerkenswert, dass das Elektron im Grundzustand, d.h. im Zustand 1s, also $n = 1$ und $l = 0$, einen Bahndrehimpuls von Null hat. Ein klassisches Teilchen würde sich in diesem Fall überhaupt nicht auf einer geschlossenen Bahn bewegen. Für das Elektron in der Quantenmechanik ist das aber kein Problem.

Es gibt nicht nur Vektoren, die einem klassischen Drehimpuls entsprechen, sondern auch anderen Größen, die sich sehr ähnlich einem Drehimpuls verhalten, wie beispielsweise der Spin des Elektrons oder des Kerns. Bahndrehimpulse haben immer ganzzahlige Quantenzahlen l, m , Spins können auch halbzahlig sein. Immer ist der Abstand zwischen benachbarten Quantenzahlen aber eins.

Drehimpuls	l
Betrag	$ l = \hbar\sqrt{l(l+1)}$
Quantenzahl	l
Operator	\hat{l}
Eigenwerte	$\hat{l}^2 \Psi = \hbar^2 l(l+1) \Psi = l ^2 \Psi$

z-Komponente	$l_z = \hbar m_l$
Quantenzahl	m_l mit $ m_l \leq l$
Operator	\hat{l}_z
Eigenwerte	$\hat{l}_z \Psi = \hbar m_l \Psi = l_z \Psi$

³ wie beim Elektron im Doppelspalt

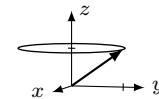


Abbildung 5.2: Skizze eines Drehimpulsvektors mit unbekannter xy-Komponente.

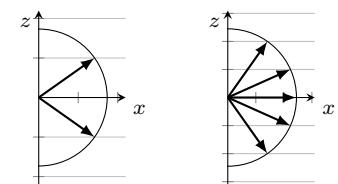


Abbildung 5.3: Mögliche Orientierung von Drehimpulsartiger Vektoren mit $l = 1/2$ (links) und $l = 2$ (rechts). Der Abstand der Hilfslinien beträgt $1/2\hbar$ bzw. $1\hbar$.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Beschreibung drehimpulsartiger Größen wie s, j, F, I . Im Fall von l wird oft m_l als m geschrieben, ansonsten aber m_s, m_j etc.

Wellenfunktionen

Die Wellenfunktion Ψ , die die Schrödinger-Gleichung löst, lässt sich am einfachsten in sphärischen Koordinaten schreiben, also statt x, y, z als Funktion von r, θ, ϕ . Die Lösungen besteht aus drei Teilen: die Normierung, der Radialanteil $R(r)$ und der Winkelanteil $Y(\theta, \phi)$, also

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = A_{n,m} R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad . \quad (5.12)$$

Die $R_{n,l}(r)$ sind dabei Laguerre-Polynome und die $Y_l^m(\theta, \phi)$ Kugelflächenfunktionen. Die ersten Wellenfunktionen sind

$$n, l, m \quad A_{n,m} \quad R_{n,l}(r) \quad Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5.13)$$

$$1, 0, 0 \quad \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \quad e^{-r/a_B} \quad (5.14)$$

$$2, 0, 0 \quad \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_B^3}} \quad \left(2 - \frac{r}{a_B}\right) e^{-r/2a_B} \quad (5.15)$$

$$2, 1, 0 \quad \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_B^3}} \quad \frac{r}{a_B} e^{-r/2a_B} \quad \cos \theta \quad (5.16)$$

$$2, 1, \pm 1 \quad \frac{1}{8\sqrt{\pi a_B^3}} \quad \frac{r}{a_B} e^{-r/2a_B} \quad \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (5.17)$$

mit dem Bohr-Radius a_B

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu m_e^2} \quad (5.18)$$

und der reduzierten Masse μ . Manchmal kombiniert man die komplexen Wellenfunktionen mit $m = \pm 1$ zu solchen, die rein real sind.

Darstellung von 3d-Wellenfunktionen

Im letzten Kapitel haben wir die eindimensionale Wellenfunktion $\Psi(x)$ entweder direkt auf der x-Achse aufgetragen oder als Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x) = |\Psi(x)|^2$ dargestellt. Im Eindimensionalen ist dies leicht möglich. Im Dreidimensionalen ordnet die Wahrscheinlichkeitsdichte jedem Punkt r im Raum einen Wert zu. Dies ist schwierig darzustellen. Zum einen ist Papier oder ein Bildschirm immer nur zweidimensional. Zum anderen verdecken 'vordere' Werte die dahinter liegenden, wenn der Wert z.B. als Farbe kodiert ist.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die jedoch alle ihre Vor- und Nachteile haben (Die folgenden Abbildungen zeigen Beispiele):

Punktwolke Man kann die Detektion des Elektrons an verschiedenen Orten simulieren und in eine Punktwolke eintragen. Je näher die Punkte beieinander liegen, desto höher ist die Wahrscheinlichkeitsdichte. Die Gesamtzahl der Punkte muss klein gehalten werden, damit die Wolke noch einigermaßen durchsichtig ist. Am Computer kann man die Wolke drehen, um einen dreidimensionalen Eindruck zu erhalten.

Iso-Flächen Man kann Flächen $P(r) = |\Psi(r)|^2 = \text{const.}$ zeichnen, ähnlich den Isobaren im Wetterbericht. Wenn die Konstante gut gewählt ist, erhält man eine Vorstellung von der Wellenfunktion. Diese kann dreidimensional dargestellt oder mit einer Ebene geschnitten werden.

Schnitte Man kann $P(x, y)$ farbkodiert auf einer Ebene darstellen. Die Ebene enthält fast immer den Atomkern. Manchmal ist es hilfreich, eine zweite Ebene senkrecht dazu darzustellen.

Radiananteil Anstatt zu fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, das Elektron am Ort r zu finden, kann man fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit

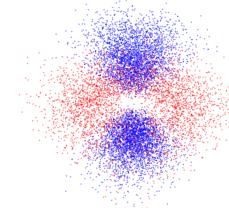


Abbildung 5.4: Wellenfunktion eines 3d-Zustandes als Punktwolke simulierter Detektionsereignisse. Das Vorzeichen der Wellenfunktion ergibt die Farbe des Punktes.

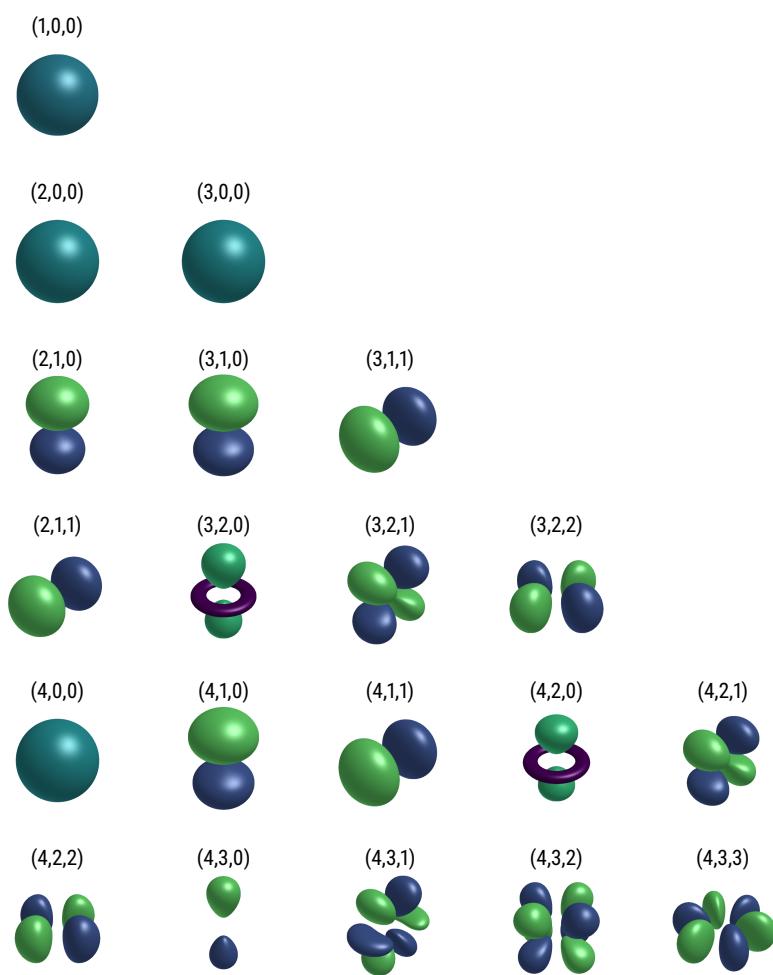


Abbildung 5.5: Iso-Flächen der Wellenfunktionen $\Psi(\mathbf{r})$. Angegeben sind die Quantenzahlen (n, l, m, σ) . Die Farbe kodiert das Vorzeichen. Die Größe ist willkürlich skaliert.

ist, es im Abstand r vom Kern zu finden. Dies ist die *radiale Wahrscheinlichkeitsdichte* $P_r(r)$.

$$P_r(r) = \int \int P(r, \theta, \phi) d\theta d\phi = 4\pi r^2 |R_{n,l}(r)|^2 \quad . \quad (5.19)$$

Der Term $4\pi r^2$ berücksichtigt, dass mit zunehmendem Radius r die Anzahl der Möglichkeiten und also das Volumen der Kugelschale zunimmt.

Die verschiedenen Darstellungen scheinen sich zu widersprechen. Alle s-Wellenfunktionen (also $l = 0$) haben ein Maximum bei $P(\mathbf{r} = 0)$, aber eine Nullstelle bei $P_r(r = 0)$. Der wahrscheinlichste Ort für ein Elektron ist daher der Kern. Gleichzeitig ist der wahrscheinlichste Abstand vom Kern weit von Null entfernt. Dies sind jedoch zwei verschiedene Fragen. Für große Abstände gibt es viel mehr Möglichkeiten auf der Kugeloberfläche. Jede dieser Möglichkeiten ist für sich jedoch unwahrscheinlicher als der Ort auf dem Kern.

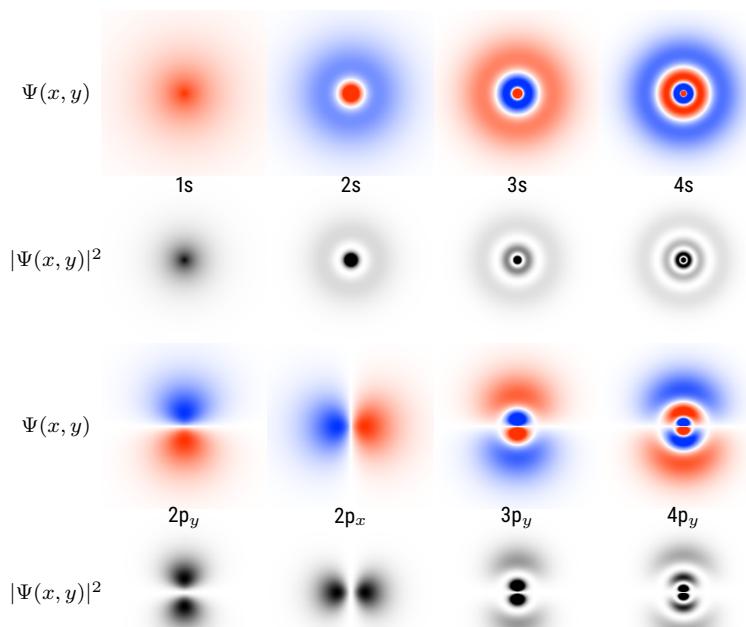


Abbildung 5.6: Schnitt der Wellenfunktion $\Psi(r)$ und der Wahrscheinlichkeitsdichte $P(r)$ in der xy-Ebene. Die Längen sind mit $1/n^2$ skaliert, die Wellenfunktionen mit $1/n^3$. Die Farbe kodiert das Vorzeichen.

Betrachtet man die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P_r(r)$, so stellt man fest, dass die Wellenfunktionen mit dem größten l bei gegebenen n , also 1s, 2p, 3d usw., ihre Maxima bei den von Bohr erwarteten Radien, also $1a_B$, $4a_B$ und $9a_B$ haben. Die anderen Wellenfunktionen liegen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit weiter außen. Dies ist eine weitere Konsequenz des Korrespondenzprinzips. Für große Quantenzahlen l werden die Elektronen immer klassischer, die Bahnen immer kreisförmiger, immer näher am Bohrschen Modell. Bei kleinen Bahndrehimpulsen ist die Bahn nicht mehr so kreisförmig, bis hin zur s-Wellenfunktion ohne Bahndrehimpuls.

Die Schrödinger-Gleichung gibt also die von Bohr postulierten Bahnen wieder, aber nur als Maximum der Wahrscheinlichkeit, den Bahnradius zu messen. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit sind auch andere Bahnradien möglich. Noch einmal: In der Quantenmechanik bewegt sich das Elektron nicht auf einer geschlossenen Bahn. Allerdings entspricht die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Elektron in einem bestimmten Abstand vom Kern zu finden, dem klassischen Bahnmodell.

Relativistische Korrekturen

Wenn man die Energien der Zustände sehr genau bestimmt, z.B. durch optische Spektroskopie der Übergänge zwischen ihnen, findet man leichte Abweichungen von den in Gleichung 5.4 beschriebenen Energien. Einige Beiträge hierzu sollen hier kurz erwähnt werden. Details finden sich in Demtröder, 2016.

Relativistische Massenzunahme Eigentlich müsste man die Energien relativistisch berechnen, d.h. die relativistische Massenzunahme berücksichtigen. Wenn man dies tut, findet man in niedrigster Ordnung einen Term, der in etwa mit v/c , dem Verhältnis der Elektronengeschwindigkeit

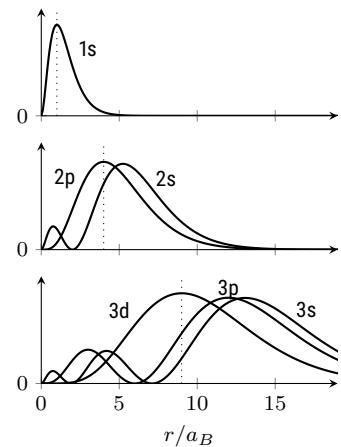


Abbildung 5.7: Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $P_r(r)$ für $n = 1, 2, 3$.

zur Lichtgeschwindigkeit, übereinstimmt. Dies ist die *Sommerfeld'sche Feinstrukturkonstante* α

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} \approx \frac{v}{c} \quad (5.20)$$

Sie führt zu einer relativen Verschiebung der Energien der Zustände um etwa 10^{-4} , die im Detail von den Quantenzahlen n und l abhängt, so dass die Entartung von Zuständen mit gleichem l aufgehoben wird.⁴

Positionsunschärfe Die momentane Position des Elektrons kann nicht beliebig genau bestimmt werden. Daher ist auch der Wert des Coulombpotentials am Ort des Elektrons nicht genau bekannt, sondern muss über einen bestimmten Raumbereich gemittelt werden. Dies ergibt eine Verschiebung der Energien um den *Darwin Term*, der von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kern abhängt, also von $|\Psi(0)|^2$. Hierdurch werden die Energien der s-Wellenfunktionen noch einmal verschoben.

⁴ Diese Korrektur hätte man auch schon im Bohr-Modell anwenden können, was das Bohr-Sommerfeld-Modell ergibt.

Elektronen-Spin Schließlich gibt es noch den Elektronenspin, eine weitere intrinsische Eigenschaft des Elektrons wie Masse und Ladung, die mit einem magnetischen Moment verbunden ist. Der Spin wird im folgenden von Bedeutung sein und verdient eine nähere Betrachtung.

Das Stern-Gerlach Experiment

Ich greife hier dem Kapitel über Atome im Magnetfeld etwas vor. Die Bahnbewegung des Elektrons kann als Strom aufgefasst werden und ist mit einem magnetischen Moment μ verbunden.

$$\mu = -\frac{e}{2m_e} l \quad . \quad (5.21)$$

Die Messung des magnetischen Moments gibt also Auskunft über den Bahndrehimpuls l . Um 1922 wollten Otto Stern und Walter Gerlach deshalb das magnetische Moment von Atomen messen und damit den Bahndrehimpuls bestimmen. Rückblickend haben sie damit den Spin des Elektrons gefunden.⁵

Die potentielle Energie eines magnetischen Moments in einem magnetischen Feld beträgt

$$U_B = -\mu \cdot \mathbf{B} \quad . \quad (5.22)$$

Daher wirkt eine Kraft \mathbf{F}_B

$$\mathbf{F}_B = -\text{grad}(U_B) = \text{grad}(\mu \cdot \mathbf{B}) = \mu_z \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial z} \quad . \quad (5.23)$$

Im letzten Schritt wurde die übliche Annahme getroffen, dass das Magnetfeld in z-Richtung orientiert ist. Eine räumliche Änderung (in z-Richtung) des Magnetfeldes bewirkt somit eine Kraft auf einen magnetischen Dipol, die proportional zur z-Komponente des Dipols ist.

Dies kann man sich auch anschaulich vorstellen, wenn man sich den magnetischen Dipol als Stabmagnet vorstellt. Befindet sich der Nordpol des Magneten an einer größeren z-Koordinate, so ist die Kraft auf ihn größer als die Kraft auf den Südpol, weil das Feld mit z stärker wird. Daraus ergibt sich eine Nettokraft in positiver z-Richtung.

⁵ Franklin und Perovic, 2023.

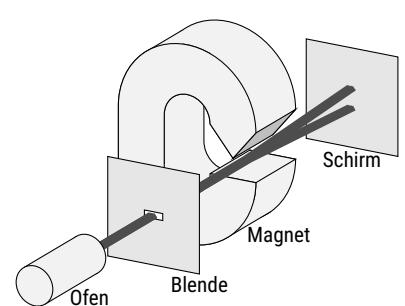


Abbildung 5.8: Stern-Gerlach Versuch. Ein Strahl von Silberatomen wird im inhomogenen Magnetfeld aufgespaltenen.

Im Experiment erzeugten Stern und Gerlach einen Gradienten im Magnetfeld, indem sie einen Polschuh des Magneten kleiner machten als den anderen, so dass dort die Feldlinien enger zusammenliefen und das Feld stärker war. Durch ein solches inhomogenes Magnetfeld ließen sie Silberatome laufen. Stern und Gerlach wählten Silber, weil sich hier alle Elektronen bis auf eines in voll besetzten Schalen befinden, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden. Tatsächlich bleibt nur der Einfluss dieses letzten Elektrons übrig, der Rest hebt sich gegenseitig auf. Damals dachte man, dass dieses letzte Elektron die Quantenzahl $l = 1$ besitzt. Silber wird also in einem Ofen erhitzt und der austretende Silberdampf durch Blenden kollimiert, so dass ein atomarer Silberstrahl entsteht. Dieser wird in dem Magnetfeld abgelenkt und auf einer Glasplatte detektiert.

Bei ausgeschaltetem Magneten ergibt sich eine horizontale Linie, die der horizontalen Blende entspricht. Bei eingeschaltetem Magneten werden die Atome entsprechend ihrem magnetischen Moment vertikal abgelenkt. Für ein Elektron im Zustand $l = 1$ erwartet man 3 Linien, für jede der magnetischen Quantenzahlen $m = -1, 0, +1$. Ein solches Ergebnis würde bedeuten, dass der Bahndrehimpuls quantisiert ist.

Der Spin

Stern und Gerlach fanden nicht drei, sondern nur zwei Linien und entdeckten damit den Elektronenspin, bevor dieses Konzept überhaupt erfunden wurde.⁶ Heute wissen wir, dass sich das relevante Elektron im Silberatom im Zustand $l = 0$ befindet, der Bahndrehimpuls selbst also keine Aufspaltung liefert.

Woher stammen dann die beiden beobachteten Linien?

Ein Elektron hat eine Masse und eine Ladung, die für die Gravitationskraft und die Coulombkraft relevant sind. Es hat sich herausgestellt, dass ein Elektron noch eine weitere Eigenschaft besitzt, ein magnetisches Moment. Dieses innere magnetische Moment des Elektrons nennt man Spin. Ein geladener Ball, der sich um sich selbst dreht, hätte solch ein magnetisches Moment, das mit dieser Drehung verbunden ist. Das Elektron dreht sich aber nicht wirklich, sondern nur in unserer Vorstellung. Der Spin-Drehimpuls des Elektrons ist aber wirklich vorhanden, wie das Einstein-de Haas-Experiment zeigt, das wir im Kapitel über Atome im Magnetfeld besprechen werden.

Für Elektronen ist der Spin s mit

$$|s| = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad \text{mit} \quad s = \frac{1}{2} \quad . \quad (5.24)$$

Auch andere quantenmechanische Teilchen besitzen diesen eingebauten Drehimpuls, den Spin, der dort auch andere Längen $|s|$ und Quantenzahlen s annehmen kann.

Analog zum Bahndrehimpuls ist auch die Orientierung des Spins quantisiert. Die Spanne der möglichen Werte ist wiederum \hbar , so dass nur die Werte

$$s_z = m_s \hbar \quad \text{mit} \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (5.25)$$

möglich sind. Der Zustand $m_s = +1/2$ mit $s_z = \hbar/2$ wird als 'spin up' bezeichnet, der andere als 'spin down', was manchmal durch \uparrow und \downarrow symbolisiert wird.⁷

⁶ Details siehe Franklin und Perovic, 2023

⁷ Wie oben kann der Spin nicht vollständig in z-Richtung zeigen

Spin-Bahn-Kopplung

Das magnetische Moment μ , das mit dem Spin s des Elektrons verbunden ist, führt zu einem Energiebeitrag in der Schrödinger-Gleichung, der als *Spin-Bahn-Kopplung* bezeichnet wird. Dazu ändern wir die Perspektive und setzen uns auf das Elektron. Dann umkreist der Kern das Elektron. Der Kern ist positiv geladen und seine Kreisbewegung entspricht einem Kreisstrom, der mit einem Magnetfeld $B \propto l$ verbunden ist. Dieses Feld trägt zur potentiellen Energie des Elektrons bei

$$U_{ls} = -\mu \cdot B = \dots = \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m_e^2 r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (5.26)$$

In der Quantenmechanik muss der Erwartungswert $\langle U_{ls} \rangle$ verwendet werden, also

$$E_{ls} = \langle U_{ls} \rangle = \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m_e^2 r^3} \langle \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \rangle = \frac{a}{\hbar^2} l s \cos \phi \quad (5.27)$$

mit dem Winkel ϕ zwischen den Vektoren s und l und der Spin-Bahn-Kopplungskonstante a

$$a = \frac{e^2 \mu_0 \hbar^2}{8\pi m_e^2 r^3} \quad . \quad (5.28)$$

Man beschreibt nun den Term $l s \cos \phi$ bzw. den Winkel ϕ zwischen den Vektoren s und l über die Vektorsumme $j = l + s$. Die Vektoren s , l und j bilden ein Dreieck, für dessen Kantenlänge gilt der Kosinussatz

$$|j|^2 = |s|^2 + |l|^2 - 2 l s \cos(\pi - \phi) \quad . \quad (5.29)$$

Für Vektoren gilt allgemein $|j|^2 = j \cdot j = j^2$, also

$$j^2 = s^2 + l^2 + 2l \cdot s \quad (5.30)$$

also

$$\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2} [j^2 - l^2 - s^2] = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (5.31)$$

und somit schließlich

$$E_{ls} = \frac{a}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad . \quad (5.32)$$

Welche Werte kann j bzw. seine Quantenzahl j annehmen? Wir haben j als Vektorsumme von l und s eingeführt. Vom Spin s wissen wir, dass seine Länge immer durch $s = 1/2$ beschrieben ist und die Richtung nur zwei Werte annehmen kann, up und down. Damit ist hier noch $j = l \pm 1/2$. Für Atome mit mehr als einem Elektron wird dies anders sein, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden.

Alle relativistischen Korrekturen zusammen

Nimmt man alle drei relativistischen Korrekturen zusammen, die Massenzunahme, die Positionsunschärfe und die Spin-Bahn-Kopplung, so erhält man im Wasserstoffatom Eigenenergien, die nur noch von n und j , aber nicht mehr

$$n = 3 \xrightarrow{\quad} 3p_{3/2} \xrightarrow{\quad} 3d_{5/2} \\ \xrightarrow{\quad} 3s_{1/2} \xrightarrow{\quad} 3p_{1/2}$$

$$n = 2 \xrightarrow{\quad} 2p_{3/2} \\ \xrightarrow{\quad} 2s_{1/2} \xrightarrow{\quad} 2p_{1/2}$$

$$n = 1 \xrightarrow{\quad} \\ \xrightarrow{\quad} 1s_{1/2}$$

Abbildung 5.9: Die Spin-Bahn-Kopplung führt zu einer Aufspaltung nach j . Grau eingezeichnet sind die Bohr-Niveaus. In der Darstellung ändert sich die Energie-Skalierung mit n .

von l abhängen. (s ist ohnehin immer $1/2$, nur die Richtung des Spins m_s ist relevant).

$$E_{n,j} = E_n \left[1 + \frac{\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (5.33)$$

Wir ergänzen die Bezeichnung der Zustände durch ein tiefergestelltes j . Die Zustände $2s_{1/2}$ und $2p_{1/2}$ haben also die selbe Energie, ebenso $3p_{3/2}$ und $3d_{3/2}$. Abbildung 5.9 skizziert dies.

Kernspin

Auch der Atomkern besitzt einen Spin I und damit ein magnetisches Moment. Dieses magnetische Moment besitzt eine potentielle Energie im Magnetfeld, das durch die Bahn des Elektrons am Ort des Kerns erzeugt wird. Dies ist völlig analog zur Spin-Bahn-Kopplung und wird durch einen Gesamt-drehimpuls $F = j + I$ beschrieben. Sie liefert eine Hyperfeinstruktur analog zu Gl. 5.32.

$$E_{HFS} = \frac{A}{2} [F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)] \quad . \quad (5.34)$$

mit der Hyperfeinstrukturkonstanten A .

Der Messprozess in der Quantenmechanik

Ich wollte oben beim Spin den Bogen bis zur Spin-Bahn-Kopplung nicht zu lang werden lassen und füge deshalb hier einen Aspekt hinzu. Beim Stern-Gerlach-Experiment lohnt es sich, über den quantenmechanischen Messvorgang nachzudenken.

Eine quantenmechanische Messung verändert die Wellenfunktion. Sei \hat{Q} ein Operator, der die Quantenzahl Q bestimmt, die die Werte $Q = 1, 2, 3$ usw. annehmen kann. Die zugehörigen Eigenfunktionen Ψ_Q bilden ein Orthonormalsystem. In diesem Eigenfunktionen kann dann eine allgemeine Wellenfunktion Ψ entwickelt werden. Vor der Messung ist die Wellenfunktion

$$\Psi_{\text{vorher}} = \sum_Q a_Q \Psi_Q \quad \text{mit} \quad \sum_Q |a_Q|^2 = 1 \quad (5.35)$$

Die Wahrscheinlichkeit, den Wert $Q = 1$ zu messen, ist dann $|a_1|^2$. Direkt nach der Messung ist dann aber die Wellenfunktion in dem zugehörigen Eigenzustand des Operators, also

$$\Psi_{\text{nachher}} = \Psi_1 \quad (5.36)$$

Wenn ich direkt zweimal hintereinander messe, erhalte ich den gleichen Wert. (Bei Operatoren mit kontinuierlichen Eigenwerten, wie z.B. der Position, ist es komplizierter, da ich die Position nur mit einer gewissen Genauigkeit wirklich kenne.)

Im Stern-Gerlach-Experiment bestimmen wir den Wert von j_z , also die z -Komponente des Gesamtdrehimpulses j . Wenn man nun einen der aufgespaltenen Teilstrahlen abtrennt, kennt man j_z der Atome in diesem Strahl. Eine erneute Messung von j_z in einem zweiten Stern-Gerlach-Aufbau liefert daher den gleichen Wert und keine weitere Aufspaltung des Strahls. Das oben

beschriebene Stern-Gerlach-Experiment setzt also voraus, dass Atome mit einem unbestimmten j_z aus dem Ofen austreten.

Man kann aber auch das zweite Stern-Gerlach-Experiment drehen und z.B. j_x messen. Wenn j_z aus der ersten Messung bekannt ist, dann ist j_x maximal unscharf und man erhält wieder eine Aufspaltung des Strahls in die $2j + 1$ Möglichkeiten von j_x .

Diese Messung von j_x bei der zweiten Stern-Gerlach-Aperatur verändert jedoch die Wellenfunktion. Nach der zweiten Messung befindet sich das Atom in einer Eigenfunktion des j_x -Operators, die keine Eigenfunktion des j_z -Operators ist. In einer anschließenden dritten Stern-Gerlach-Messung, die wieder j_z misst, wird man wieder eine Aufspaltung finden, auch wenn man nach der ersten j_z -Messung nur die Atome selektiert hat, die einem einzigen Wert von $j_u z$ entsprechen!

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Literatur

Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).

Franklin, Allan und Slobodan Perovic (2023). "Appendix 5: Right Experiment, Wrong Theory: The Stern-Gerlach Experiment". In: *The Stanford Encyclopedia of Philosophy*. Hrsg. von Edward N. Zalta und Uri Nodelman. The Metaphysics Research Lab. [↗](#).

Harris, Randy (2013). *Moderne Physik*. Pearson. [↗](#).

Heintze, Joachim (2019). *Band 5: Quantenphysik*. Hrsg. von Peter Bock.

Lehrbuch zur Experimentalphysik. Berlin: Springer. [↗](#).

Knight, Randall Dewey (2023). *Physics for scientists and engineers*. Fifth edition. Pearson. [↗](#).

Kapitel 6

Die restlichen Atome des Periodensystems

Markus Lippitz
19. November 2024

Überblick

Nachdem wir uns im letzten Kapitel mit dem Wasserstoffatom beschäftigt haben, wollen wir nun alle anderen Atome des Periodensystems betrachten. Die etwas ungleiche Verteilung der Aufmerksamkeit auf die Elemente röhrt daher, dass wir schon bei zwei Elektronen pro Atom mit starken Näherungen beginnen müssen. Die Elektronen stoßen sich gegenseitig ab, was nur mit großem Aufwand modelliert werden kann. Wir betrachten hier also eher allgemeine Prinzipien als konkrete Rechnungen.

Eine zentrale Rolle wird das Pauli-Prinzip spielen: Zwei ununterscheidbare Elektronen können nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Es können also nicht alle Elektronen im gleichen Zustand sein. Dies ist ein wesentlicher Beitrag dazu, dass sich die Elemente in ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden.

Als Konsequenz des Pauli-Prinzips ergeben sich die Hundschen Regeln, Abkürzungen bei der Suche nach dem Zustand mit der minimalen Energie. Damit ist es möglich, für die meisten Elemente die Quantenzahlen aller Elektronen im Grundzustand des Atoms anzugeben.

Sowohl das Pauli-Prinzip als auch die Hundschen Regeln benutzen die Addition von Drehimpulsen oder drehimpulsähnlichen Größen wie dem Spin. Wir führen einen Gesamtdrehimpuls und einen Bahndrehimpuls ein, wobei die Quantenmechanik manchmal von der rein geometrischen Addition abweicht.

Dieses Kapitel folgt weitgehend dem Kapitel 8 von Harris, 2013. Gut zu lesen ist auch Demtröder, 2016 und auch Heintze, 2019.

Zwei Teilchen in einem Kasten

Alle Atome mit Ausnahme von Wasserstoff haben mehr als ein Elektron. Wir müssen also unser quantenmechanisches Modell auf zwei und mehr Teilchen erweitern. Dazu kehren wir, Harris, 2013 folgend, zunächst zum Teilchen-im-Kasten-Modell zurück, sperren nun aber zwei Teilchen in den Kasten ein. Wie bisher implizit angenommen, brauchen unsere Teilchen keinen Platz, sie schließen sich nicht gegenseitig aus. Jedes Teilchen $i = 1, 2$ befindet



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

sich an seinem Ort x_i (hier in einer Dimension). Jedes Teilchen besitzt eine kinetische Energie. Und es gibt ein Potential $U(x_1, x_2)$, das den Kasten für jedes Teilchen beschreibt. Später können wir damit auch die Coulomb-Abstoßung von Teilchen modellieren. Aber das brauchen wir jetzt noch nicht.

Die Schrödinger-Gleichung lautet

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) \Psi(x_1, x_2) + U(x_1, x_2) \Psi(x_1, x_2) = E \Psi(x_1, x_2) \quad (6.1)$$

mit der Wellenfunktion $\Psi(x_1, x_2)$, die nun von zwei Ortskoordinaten abhängt, nämlich den Positionen der beiden Teilchen.

Für einen Topf mit starren Wänden ergibt¹ sich

¹ Rechnung in Harris, 2013

$$\Psi(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1) \Psi_{n'}(x_2) \quad \text{mit} \quad \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (6.2)$$

und ganzzahligen Quantenzahlen $n \geq 1$.

Die alten Zustände, Quantenzahlen, Potentiale und Wellenfunktionen, die wir für ein einzelnes Teilchen gefunden haben, nennen wir *Einteilchen-Zustand* und *Einteilchen-Wellenfunktion*. Die neuen, zusammengesetzten für mehrere Teilchen heißen entsprechend *Mehrteilchen-Wellenfunktion*. $\Psi(x_1, x_2)$ ist eine Mehrteilchen-Wellenfunktion, die als Produkt der Einteilchen-Wellenfunktionen $\Psi_n(x)$ geschrieben wird.

Wahrscheinlichkeitsdichte

Die Zweiteilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x_a, x_b) = |\Psi(x_a, x_b)|^2$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, Teilchen 1 am Ort x_a und Teilchen 2 am Ort x_b oder in einem Intervall dx um diese Orte herum zu finden.

Betrachten wir ein Beispiel. Die Quantenzahlen seien $n = 4$ und $n' = 3$.

Damit ist

$$P(x_1, x_2) = |\Psi(x_1, x_2)|^2 = \frac{4}{L^2} \sin^2 \frac{4\pi x_1}{L} \sin^2 \frac{3\pi x_2}{L} \quad . \quad (6.3)$$

Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen 1 in der Mitte des Kastens bei $x_1 = L/2$ zu finden, ist Null, da $\Psi_4(x)$ dort einen Knoten hat, also

$$P\left(\frac{L}{2}, x_2\right) = \frac{4}{L^2} \sin^2 \frac{4\pi(L/2)}{L} \sin^2 \frac{3\pi x_2}{L} = 0 \quad . \quad (6.4)$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist unabhängig von der Position x_2 des zweiten Teilchens. Die Wahrscheinlichkeit, das zweite Teilchen in der Mitte des Kastens zu finden, ist jedoch nicht durchgängig Null, da $\Psi_3(x)$ dort einen Bauch hat

$$P\left(x_1, \frac{L}{2}\right) = \frac{4}{L^2} \sin^2 \frac{4\pi x_1}{L} \sin^2 \frac{3\pi L/2}{L} \neq 0 \quad (6.5)$$

zumindest für manche Werte von x_1 .

Es kann aber nicht sein, dass Teilchen 1 nicht in der Mitte des Kastens ist, Teilchen 2 aber schon, wenn sie ununterscheidbar sind! Wir können die Quantenteilchen nicht mit Namensschildern versehen. Da der Abstand zwischen den Teilchen beliebig klein sein kann, können wir einem Teilchen auch nicht immer folgen.

Diese Ununterscheidbarkeit der Quantenteilchen ist der zentrale Punkt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte und andere beobachtbare Größen dürfen sich

nicht ändern, wenn wir die Namen, die Quantenzahlen der ununterscheidbaren Teilchen vertauschen. Man sagt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte unter Vertauschung der Indizes symmetrisch sein muss.

Symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktion

Die Symmetrie der Wahrscheinlichkeitsdichte erreichen wir durch Linear-kombination der obigen Zweiteilchen-Wellenfunktion mit ihrer vertauschten Variante:

$$\Psi_S(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1) \Psi_{n'}(x_2) + \Psi_{n'}(x_1) \Psi_n(x_2) \quad \text{symmetrisch} \quad (6.6)$$

$$\Psi_A(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1) \Psi_{n'}(x_2) - \Psi_{n'}(x_1) \Psi_n(x_2) \quad \text{anti-symmetrisch} \quad (6.7)$$

Im zweiten Summanden sind die Quantenzahlen gegenüber dem ersten vertauscht und damit auch der Name des Teilchens. Da die Schrödinger-gleichung linear ist, sind diese Linearkombinationen auch Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Durch Ausmultiplizieren des Betragsquadrats stellt man fest, dass beide Wellenfunktionen zu einer Wahrscheinlichkeitsdichte führen, die sich bei Vertauschung der Indizes nicht ändert, also symmetrisch ist.

Die Abbildung zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x_1, x_2)$ für die erste, noch nicht symmetrierte Wellenfunktion $\Psi(x_1, x_2)$ sowie für die symmetrische $\Psi_S(x_1, x_2)$ und die antisymmetrische $\Psi_A(x_1, x_2)$. Dies ist eine zweidimensionale Darstellung im x_1-x_2 Raum, aber der Kasten ist eindimensional mit der Achse x .

Die Wahrscheinlichkeitsdichten sind bis zu einem gewissen Grad ähnlich. Alle haben 12 Peaks. Bei der nicht symmetrierten Variante kann man jedoch die Achse x_1 von der Achse x_2 unterscheiden. Die symmetrierten Varianten sind entlang der Linie $x_1 = x_2$ spiegelsymmetrisch. Für $\Psi_S(x_1, x_2)$ liegen die höchsten Peaks entlang dieser $x_1 = x_2$ -Linie. Für $\Psi_A(x_1, x_2)$ liegen die höchsten Peaks in den anderen Ecken, d.h. wenn $|x_1 - x_2|$ am größten wird. Zwei Teilchen in der symmetrischen Zweiteilchen-Wellenfunktion neigen dazu, sich am gleichen Ort zu befinden. Zwei Teilchen in der antisymmetrischen Zweiteilchen-Wellenfunktion sind im Mittel sehr weit voneinander entfernt.

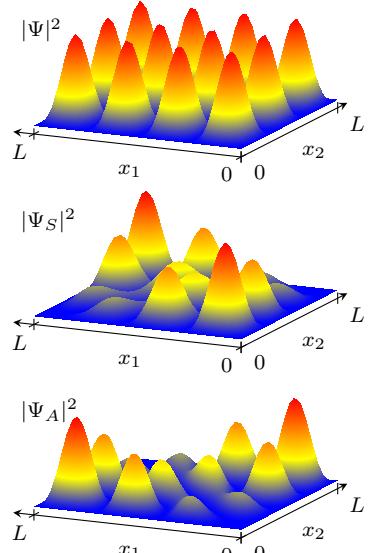


Abbildung 6.1: Wahrscheinlichkeitsdichten zu $\Psi(x_1, x_2)$, $\Psi_S(x_1, x_2)$ und $\Psi_A(x_1, x_2)$.

Mehr Quantenzahlen und Spin

Die Wahrscheinlichkeitsdichte muss immer symmetrisch sein, wenn die Teilchen vertauscht werden, unabhängig vom Potential und den zur Beschreibung notwendigen Quantenzahlen. Wir können jedoch die obige Schreibweise beibehalten, indem wir unter dem Index n von $\Psi_n(x)$ die Menge aller benötigten Quantenzahlen verstehen. Im Wasserstoffatom umfasst n also $\{n, l, m_l, m_s\}$ und $\{1, 0, 0, \uparrow\}$ ist der Grundzustand. Insbesondere bezieht sich die Bezeichnung 'symmetrisch' oder 'antisymmetrisch' auf alle Quantenzahlen zusammen. Diese Sorte Symmetrie nennt man Austauschsymmetrie.

Das Pauliprinzip

Alle Quantenteilchen besitzen die Eigenschaft 'Spin', auch wenn dieser manchmal Null ist. Man unterscheidet zwischen *Fermionen* mit halbzahligem Spin ($1/2, 3/2, 5/2$, usw.) und *Bosonen* mit ganzzahligem Spin.

Die Tabelle zeigt Beispiele. Bosonen haben eine symmetrische Mehrteilchen-Wellenfunktion (Gl. 6.6) und Fermionen bilden eine antisymmetrische Mehrteilchen-Wellenfunktion (Gl. 6.7). Wenn wir Atome mit mehr als einem Elektron beschreiben wollen, müssen wir dafür sorgen, dass die Mehrteilchen-Wellenfunktion anti-symmetrisch ist, denn Elektronen sind Fermionen, da sie den Spin $1/2$ besitzen.

Die weitreichendste Konsequenz ist das nach Wolfgang Pauli benannte Pauli-Prinzip. Wenn zwei Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen, also $n = n'$ in unserer obigen Nomenklatur, dann ist die antisymmetrische Zweiteilchen-Wellenfunktion Null:

$$\Psi_A(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1) \Psi_n(x_2) - \Psi_n(x_1) \Psi_n(x_2) = 0 \quad , \quad (6.8)$$

also kann es diesen Fall nicht geben. Das ist das Ausschlussprinzip von Pauli: Zwei ununterscheidbare Fermionen können nicht im selben Einteilchenzustand sein, d.h. sie können nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Dieses Prinzip gilt für jedes Paar von Fermionen, wenn es mehr als zwei gibt.

Das Wort 'ununterscheidbar' ist wichtig. Ein Elektron und ein Proton können in den Quantenzahlen übereinstimmen. Auch zwei Elektronen können in den Quantenzahlen übereinstimmen, wenn sie nur weit genug voneinander entfernt sind, so dass sie nicht unbemerkt die Plätze tauschen können.

Für Bosonen gilt das Pauli-Prinzip nicht. Das Plus in Gl. 6.6 stört nicht, wenn $n = n'$.

Eine Folge des Pauli-Prinzips ist, dass sich in einem Atom mit Z Protonen und damit auch Z Elektronen nicht alle Elektronen im Grundzustand $1s$ befinden können. Man füllt die Zustände in aufsteigender Reihenfolge auf, bis alle Elektronen untergebracht sind. Dabei darf kein Zustand doppelt besetzt sein, so dass wir die Z energetisch niedrigsten Zustände besetzen. Die chemischen Eigenschaften eines Elements ergeben sich dann aus den letzten besetzten und den ersten unbesetzten Zuständen des Atoms.

Fermionen	
Elektron e ⁻	1/2
Proton p	1/2
Neutron n	1/2
Neutrino ν	1/2
Omega Ω^-	3/2

Bosonen	
Pion π^0	0
α -Teilchen	0
Photon γ	1
Deuteron d	1
Graviton	2

Abbildung 6.2: Beispiele für Fermionen und Bosonen und deren Spin

Näherung der unabhängigen Elektronen

Wie findet man diese energetisch niedrigsten Zustände? Zunächst müssen wir berücksichtigen, dass die Kernladung nun Z ist und nicht mehr eins wie beim Wasserstoffatom. Überall dort, wo im letzten Kapitel ein Term e^2 vorkam, müsste man nun $Z e^2$ schreiben.² Damit ist

$$E_n \propto Z^2 \quad . \quad (6.9)$$

Das berücksichtigt aber nur die Ladung im Kern. Die Ladung der Elektronen, die zum Wasserstoff hinzukommen, ist aber auch $Z - 1$, also nicht wirklich kleiner.³ Wir können sie nicht vernachlässigen. Eigentlich müssten wir die

² Dies ist im Potential U , in den Eigenenergien E_n , im Bohrschen Radius a_B und in der Feinstrukturkonstanten a .

³ Das ist der Unterschied zu einem Planetensystem. Dort ist die Masse aller Planeten zusammen viel kleiner als die der Sonne.

Schrödinger-Gleichung mit dem Potential

$$U(r_1, r_2, \dots, r_Z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \left[\frac{Z}{r_i} - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \quad (6.10)$$

lösen. Das ist näherungsweise möglich, aber nicht einfach und Thema der Vielteilchen-Quantenmechanik. Hier machen wir, wie fast überall, die *Näherung der unabhängigen Elektronen*. Wir nehmen an, dass sich jedes Elektron in einem effektiven Potential bewegt, das aus der Kernladung und einer Wolke der übrigen Elektronen besteht. Diese Elektronenwolke schirmt den Kern etwas ab. Ein sehr weit außen befindliches Elektron erfährt dann quasi nur noch eine einzige positive Restladung, alles andere ist abgeschirmt. Ganz innen sieht das Elektron dann einen Kern der Ladung Z . Das abgeschirmte Coulombpotential ist also

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \cdot \begin{cases} Z & \text{für } r \rightarrow 0 \\ 1 & \text{für } r \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (6.11)$$

Alle Abhängigkeiten der Form $|r_i - r_j|$ werden vernachlässigt. Die Abbildung 6.3 zeigt ein solches Potential für Lithium. Das 2s-Elektron erfährt außen ein Potential, das dem des Wasserstoffatoms sehr ähnlich ist ($\propto -1/r$). Nach innen geht es jedoch in das von Li^{2+} über, also einem dreifach positiv geladenen Kern ($\propto -3/r$). Dies kann über eine effektive Kernladungszahl $Z_{\text{eff}}(r)$ modelliert werden.

Wie beim Wasserstoffatom handelt es sich um ein Zentralpotential. Die Winkelabhängigkeit der Lösungen ist daher identisch. Der Radialanteil der Wellenfunktion ändert sich etwas. Die Eigenenergien verschieben sich quadratisch mit steigendem Z zu negativeren Werten, da das Potential viel negativer wird. Gleichzeitig werden aber auch mehr Elektronen eingefüllt, so dass der höchste besetzte Zustand mit steigendem Z weiter vom Grundzustand entfernt ist. Wir werden sehen, dass sich diese beiden Effekte nahezu ausgleichen.

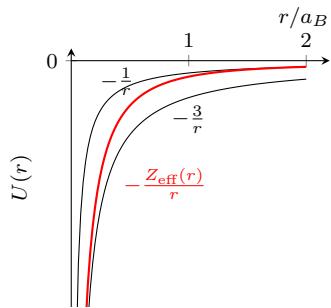


Abbildung 6.3: Abgeschirmtes Coulombpotential am Beispiel von Li.

Einfluss des Bahn-Drehimpulses

Im vorigen Kapitel haben wir gesehen, dass die Wellenfunktionen mit dem maximalen l bei gegebener Hauptquantenzahl n , also $l = n - 1$, am kreisförmigsten sind und zu einem Maximum in der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit führen, das gut durch den zugehörigen Bohrschen Bahnradius $n \cdot a_B$ beschrieben wird. Wellenfunktionen mit kleinerem l beschreiben Elektronen mit elliptischeren Bahnen, die sich mit größerer Wahrscheinlichkeit weiter innen befinden. Zustände mit kleinem l sind daher energetisch niedriger als Zustände mit großem l . Diese Unterschiede sind größer als die der im letzten Kapitel beschriebenen Spin-Bahn-Kopplung, die ebenfalls die l -Entartung im Wasserstoffatom aufhebt.

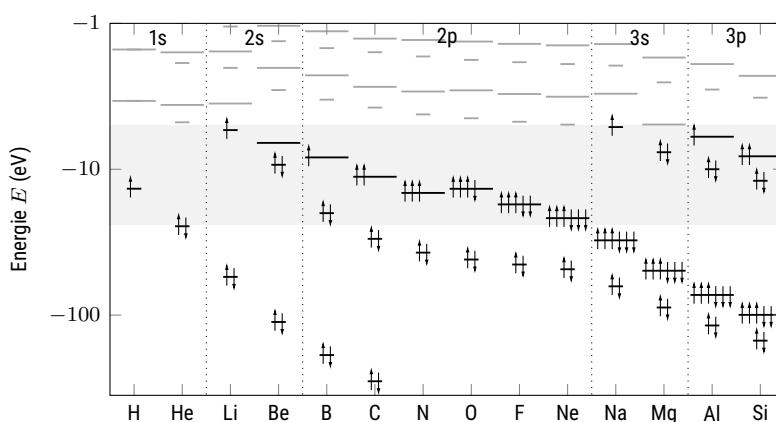
Berechnet man die Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aller Einteilchen-Elektronenzustände mit gegebenem n , so ist diese kugelsymmetrisch und wird von den Elektronen mit maximalem l dominiert, d.h. von denen nahe der Bohrschen Bahn. Man sagt, dass diese Elektronen mit der gleichen Hauptquantenzahl n eine *Schale* bilden, die manchmal mit den

großen Buchstaben K, L, M, N bezeichnet wird. Aufgrund der gerade beschriebenen Drehimpulsabhängigkeit spaltet sich jede Schale in n Unterschalen auf, die manchmal mit römischen Ziffern bezeichnet werden. In jede Unterschale passen nach dem Pauli-Prinzip $2(2l + 1)$ Elektronen, da es $2l + 1$ mögliche Werte der magnetischen Quantenzahl m_l gibt und dann noch je zwei Möglichkeiten für die Orientierung $m_s = \pm 1/2$ des Spins. In jeder Schale befinden sich damit insgesamt $2n^2$ Zustände.

Empirisch zeigt sich, dass die energetische Anordnung der Unterschalen und damit die Reihenfolge des Auffüllens der Elektronen mit steigendem $n + l$ erfolgt. Bei Unterschalen mit gleichem $n + l$ werden die mit kleinerem n zuerst aufgefüllt. Dies ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Man erkennt auch, dass sich die Reihenfolge der Unterschalen mit der Kernladungszahl ändert, unsere einfachen Regeln also nicht alles erfassen.

Das Periodensystem der Elemente

Die chemischen Eigenschaften der Elemente werden wesentlich durch die Anzahl und die Bindungsenergie der Elektronen in der noch nicht vollständig gefüllten Schale bestimmt. Diese Elektronen werden als Valenzelektronen bezeichnet, da sie die Wertigkeit des Elements bestimmen. Sehr häufig ist dies auch die äußerste, also die energiereichste Schale. Da jede Unterschale nur $2(2l + 1)$ Elektronen aufnehmen kann, sind die chemischen Eigenschaften periodisch in der Kernladungszahl Z . Daraus ergibt sich das Periodensystem der Elemente. Abbildung 6.5 zeigt die experimentell bestimmte energetische Lage und Besetzung der Zustände der ersten Elemente des Periodensystems. Die Energie besetzter Zustände wird bestimmt, indem ein Elektron durch ein Röntgenphoton aus einem solchen Zustand herausgeschlagen wird (XPS). Die Energie unbesetzter Zustände kann bestimmt werden, indem ein Valenzelektron zu einem solchen Zustand angeregt und die Übergangsenergie bestimmt wird.



Wasserstoff (H) Das Wasserstoffatom besitzt nur ein Elektron, das sich im 1s-Zustand bei $-13,6$ eV befindet.

Helium (He) Helium hat zwei Protonen. Die Energie des 1s-Zustandes wäre daher eigentlich um den Faktor $n^2 = 4$ negativer als die des Wasser-

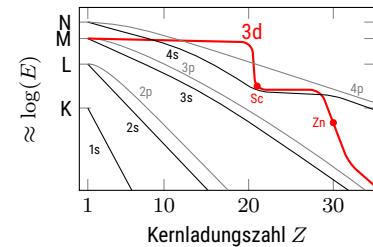


Abbildung 6.4: Schematische Verschiebung der Zustände mit steigender Kernladungszahl. Zwischen der 4s und 4p-Schale wird bei den Elementen Sc ($Z = 21$) bis Zn ($Z = 30$) die 3d-Schale gefüllt.

Abbildung 6.5: Verlauf der Zustände und deren Besetzung (grau: unbesetzt, schwarz: besetzt). Der Pfeil gibt die m_s Quantenzahl an.

stoffs, also -54,4 eV. Die beiden Elektronen stoßen sich aber ab, so dass sie im Potential weiter außen liegen, also etwas weniger negativ. Damit liegt der 1s-Zustand bei etwa -24,6 eV. Man schreibt die *Elektronenkonfiguration* als $1s^2$, wobei die hochgestellte Zahl die Anzahl der Elektronen in der 1s-Schale angibt. Nach dem Pauli-Prinzip haben die beiden Elektronen entgegengesetzten Spin. Helium ist ein Edelgas, da seine voll besetzte 1s-Schale energetisch relativ weit von der Ionisationsgrenze bei $E = 0$ entfernt ist.

Lithium (Li) Da die 1s-Schale voll besetzt ist, muss das dritte Elektron in die 2s-Schale gehen. Lithium hat also nur ein Valenzelektron, das nur schwach gebunden ist (5,4 eV). Lithium ist daher chemisch sehr reaktionsfreudig.

Kohlenstoff (C) Kohlenstoff hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ oder abgekürzt $[He]2s^2 2p^2$. In der 2p-Schale befinden sich also 2 Elektronen. Während bei zwei Elektronen in einer s-Schale der Spin immer entgegengesetzt sein muss, ist dies in einer p-Schale nicht mehr notwendig, es gibt sogar 3 verschiedene Werte für m_l . Die *Hund'sche Regel* bestimmt, in welcher Reihenfolge diese insgesamt 6 Zustände der p-Schale besetzt werden: Zunächst haben alle Elektronen die gleiche Spinausrichtung, erst das 4. Elektron (bei Sauerstoff) hat die entgegengesetzte. Wie wir später sehen werden, wird dadurch der Gesamtspin maximiert. Die Hund'sche Regel ist nur eine Abkürzung für eine Energiebetrachtung. Wenn die Elektronen den gleichen Spin haben, sind sie viel weiter voneinander entfernt (siehe Beispiel am Anfang des Kapitels). Dadurch verringert sich die Energie ihrer gegenseitigen Coulomb-Abstoßung.

Fluor (F) Beim Fluor befinden sich 7 Elektronen in der 2p-Schale. Für die Edelgaskonfiguration fehlt noch eines. In chemischen Reaktionen nimmt Fluor daher gerne ein weiteres Elektron auf, um die Schale zu vervollständigen.

Neon (Ne) Bei Neon ist die 2p-Schale vollständig besetzt. Auch dies ist eine der stabilen Edelgaskonfigurationen.

Natrium (Na) Bei Natrium wiederholt sich eigentlich alles analog zu Lithium. Auch hier befindet sich nur ein Valenzelektron in einer s-Schale, hier einer 3s-Schale. Elemente dieser Hauptgruppe geben bei chemischen Reaktionen gerne Elektronen ab.

Diese Periodizität findet sich in vielen chemischen Eigenschaften wieder. Abbildung 6.6 zeigt sie für die Ionisierungsenergie, d. h. den Abstand des höchsten besetzten Zustandes vom Vakuum. Eine ähnliche Periodizität findet sich auch für das Atomvolumen.

Viele Drehimpulse

Für das Wasserstoffatom haben wir die Spin-Bahn-Kopplung besprochen, d.h. den Energiebeitrag des Spins des Elektrons im Magnetfeld, der sich aus der Bahn ergibt. Bei Mehrelektronenatomen hat jedes Elektron einen Spin s_i

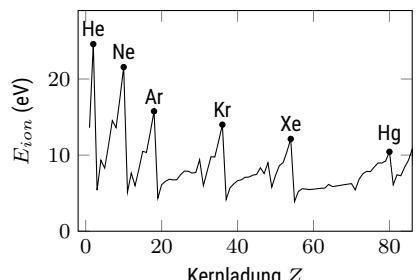


Abbildung 6.6: Ionisationsenergie der ersten Elemente (Daten aus dem Julia-Paket Mendeleev.jl). Die gefüllten Schalen der Edelgase sind besonders stabil.

und einen Bahndrehimpuls \mathbf{l}_i . Jede Kombination $s_i \cdot \mathbf{l}_i$ liefert einen Energiebeitrag. Das ist zunächst unübersichtlich. Glücklicherweise lassen sich viele Atome sehr gut durch einen der beiden einfachen Grenzfälle beschreiben. Dazu müssen wir zunächst den Gesamtspin und den Gesamtdrehimpuls einführen und auch die Addition von Drehimpulsen in der Quantenmechanik etwas genauer betrachten.

Addition von Drehimpulsen

Im letzten Kapitel haben wir den Drehimpuls \mathbf{j} als $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ eingeführt und die Eigenschaften von \mathbf{j} beschrieben. Hilfreich war dabei, dass der Spin eines einzelnen Elektrons nur in zwei Richtungen zeigen kann, nach oben oder nach unten. Der (bald eingeführte) Gesamtspin \mathbf{S} kann größer sein und damit verschiedene Richtungen einnehmen. Deshalb müssen wir die Addition von Drehimpulsen etwas genauer betrachten. Ich verwende hier die Variablen $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, also die Großbuchstaben des bald eingeführten Gesamtspins. Das funktioniert aber auch mit zwei beliebigen Drehimpulsvektoren.

Angenommen, wir kennen von zwei Vektoren \mathbf{S} und \mathbf{L} die Länge (Quantenzahl S und L) und die z-Komponente (Quantenzahl m_S und m_L). Was können wir damit über den Vektor \mathbf{J} und seine Quantenzahlen J und m_J aussagen? Der Anhang A gibt die Antwort etwas ausführlicher im Formalismus der Quantenmechanik. Hier die Kurzfassung:

Die Längen aller drei Vektoren \mathbf{S} , \mathbf{L} und \mathbf{J} können gleichzeitig ohne Unschärfe gemessen werden, zusammen aber nur die Orientierungsquantenzahl m_J des Summenvektors. Die Orientierungsquantenzahlen m_S und m_L unterliegen nach der Messung von J einer Unschärfe, ähnlich wie im letzten Kapitel die x- und y-Komponente des Bahndrehimpulses l_x und l_y .

Die neue Orientierungs-Quantenzahl m_J ist gerade die Summe der Einzeln-Orientierungs-Quantenzahlen

$$m_J = m_L + m_S \quad . \quad (6.12)$$

Wenn m_L und m_S bekannt sind, kann m_J berechnet werden. Kennt man aber nur m_J , dann ist die Aufteilung in m_L und m_S unbestimmt. Für die neue Gesamt-Längenquantenzahl J gilt

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad . \quad (6.13)$$

Mehr lässt sich dazu leider nicht sagen. Es ist etwas unbefriedigend, die Summe von zwei Vektoren nicht nennen zu können, obwohl man beide Summanden kennt. Allerdings kennt man die Ausgangs-Vektoren nicht vollständig. Die unbekannte xy-Komponenten sind gerade der Ursprung dieses Spielraums im Wert von J .

'Gute' Quantenzahlen

Eine Quantenzahl wird als 'gute' Quantenzahl bezeichnet, wenn sie eine Konstante der Bewegung ist, also erhalten bleibt. Im Fall der Drehimpulsaddition sind dies L , S , J und m_J , aber nicht mehr m_S und m_L . Diese waren früher gute Quantenzahlen, bevor wir einen Energiebeitrag proportional zu $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$

erlaubten. Wenn wir das zulassen, dann ist die Aufteilung zwischen m_S und m_L nicht mehr zeitlich konstant, und diese Quantenzahlen sind nicht mehr 'gut', sie helfen nicht mehr, das System zu beschreiben. Die Gesamtzahl der guten Quantenzahlen bleibt jedoch erhalten. Vor der Kopplung waren es noch m_S und m_L , nachher J und m_J , jeweils zusätzlich zu L und S . Ebenso muss durch die Kopplung die Anzahl der Zustände, d.h. die Anzahl der möglichen Kombinationen von Quantenzahlen, erhalten bleiben.

Geometrische Interpretation

Bei der Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls gibt es einen Energiebeitrag des Spins im Magnetfeld der Bahnbewegung. Klassisch würde dieser vom Winkel zwischen den beiden abhängen. Dieser Winkel ist aber nicht die Quantenzahl, sondern das sich aus S , L und J bildende Dreieck wird vollständig durch die Längen der Seiten bestimmt. Das beinhaltet den Winkel zwischen S und L , aber auch deren Amplitude. Gleichzeitig ist nur m_J eine gute Quantenzahl. Bei einer Messung wie im Stern-Gerlach-Experiment spielt also nur die Orientierung von J eine Rolle. Die Spitze von J kann wieder auf einem Kreis in der xy-Ebene liegen, solange die Länge von J erhalten bleibt. Bei S und L ist nun aber *nur* die Länge eine gute Quantenzahl, die z-Komponenten nicht mehr. Die Spitze von S kann damit auf einem Kreis liegen, dessen Symmetriechse durch J gegeben ist. Alles andere ist unbekannt, kann nicht gleichzeitig gemessen werden.

Gesamtspin

Nun soll endlich der Gesamtspin S eingeführt werden. Er ist die Summe der Spins aller Elektronen eines Atoms

$$S = \sum_{i=1}^Z s_i . \quad (6.14)$$

Analog gilt das auch für den Gesamt-Bahndrehimpuls L . Betrachten wir hier zunächst einmal nur zwei Elektronen $i = 1, 2$. Es ist

$$s_{1,2} = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad m_{s,1,2} = \pm \frac{1}{2} . \quad (6.15)$$

Welche Werte können nun die Quantenzahlen S und m_S der Summe annehmen? Die magnetische Quantenzahl $m_S = m_{s,1} + m_{s,2}$ ist einfach und in nebenstehender Tabelle skizziert.

Falls $m_{s,1} = m_{s,2}$, also $|m_S| = 1$, dann muss auch $S = 1$ sein, da S nie kleiner als m_S sein kann. Dies sind die Zustände $(S, m_S) = (1, 1) = \uparrow\uparrow$ und $(S, m_S) = (1, -1) = \downarrow\downarrow$. Die Pfeile zeigen in dieser Darstellung die $m_{s,i}$ -Quantenzahlen als up oder down an.

Damit verbleiben noch die beiden Fälle $m_{s,1} = -m_{s,2}$, also die Diagonale in der Tabelle. Daraus müssen sich die verbleibenden Kombinationen von S und m_S ergeben, nämlich $(S, m_S) = (0, 0)$ und $(1, 0)$. Die Gesamtzahl der Zustände passt schon einmal. Wie oft in der Quantenmechanik, wenn die Zuordnung nicht einfach entschieden werden kann, werden hier wieder die symmetrische und antisymmetrische Superposition der Ausgangszustände, also

	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$+\frac{1}{2}$	0	1
$-\frac{1}{2}$	-1	0

Abbildung 6.7: Die möglichen Kombinationen von $m_{s,1}$ und $m_{s,2}$ zu $m_S = m_{s,1} + m_{s,2}$.

der Einträge in der Matrix, gebildet. Welche davon wird $(S, m_S) = (1, 0)$? Die schon gefundenen Zustände $(S, m_S) = (1, \pm 1)$ sind symmetrisch bei Vertauschen $1 \leftrightarrow 2$, also wird auch $(S, m_S) = (1, 0)$ symmetrisch sein, also

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) . \quad (6.16)$$

Damit gibt es einen anti-symmetrischen Zustand mit $S = 0$,

$$(S, m_S) = (0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \quad (6.17)$$

und drei symmetrische mit $S = 1$

$$(S, m_S) = (1, +1) = \uparrow\uparrow \quad (6.18)$$

$$(1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \quad (6.19)$$

$$(1, -1) = \downarrow\downarrow . \quad (6.20)$$

Da es nur einen anti-symmetrischen Zustand gibt, wird dieser als *Singulett* und die anderen als *Triplet* bezeichnet. Generell gibt es, wie immer bei Drehimpulsen, bei einer Quantenzahl S insgesamt $2S + 1$ mögliche Werte von m_S , also mögliche Zustände.

Geometrische Interpretation

Wie kann man sich vorstellen, dass die Addition von zwei Vektoren gleicher Länge aber unterschiedlicher Orientierungs-Quantenzahl m_i einmal zu einem Vektor der Länge Null und einmal zu einem Vektor der beinahe doppelten Länge führt? Ein Teil der Wahrheit sind die nicht gleichzeitig messbaren anderen Vektor-Komponenten.⁴ Die Spitze beider Vektoren liegt auf eine Kreis. Wenn die Position 'in Phase' ist, dann addieren sie sich zu einem Vektor mit verschwindender z-Komponente und der Länge $\hbar\sqrt{2}$, was in diesem Bild dem Zustand $(S, m_S) = (1, 0)$ entspricht. Wenn die beiden Ausgangs-Vektoren 'außer Phase' sind, dann addieren sie sich zu Null, ergeben also $(S, m_S) = (0, 0)$. Bei bekannten, aber unterschiedlichen m_i , also beispielsweise $\uparrow\downarrow$ ist also nicht eindeutig, welcher Summenvektor sich ergibt. Die Eigenfunktionen des Summen-Operators \hat{S} sind nur Linearkombinationen aus $\uparrow\downarrow$ und $\downarrow\uparrow$.

⁴ Ein anderer Teil ist 'so ist die QM eben'.

Volle Schalen

In der Gleichung 6.14 hatte ich für den Gesamtspin die Summe über alle Elektronen des Atoms gebildet. Das ist zwar richtig, aber unnötig. Zum Glück ist der Gesamtspin bei vollständig gefüllten Schalen gleich Null. Der Gesamtdrehimpuls ist dann ebenfalls Null. Das liegt daran, dass die möglichen Werte von m_S und m_L immer symmetrisch um Null sind. Wenn alle beitragen, heben sich die beiden Vorzeichen gegenseitig auf und die Summe ist Null. Daher müssen zur Berechnung des Gesamtspins S und des Gesamtbahndrehimpulses L nur die Valenzelektronen, also nur die teilweise gefüllten Schalen, betrachtet werden. Die Edelgase haben also im Grundzustand $S = L = 0$.

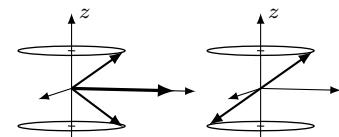


Abbildung 6.8: Die Addition von zwei Vektoren $s = 1/2, m_s = 1/2$ und $s = 1/2, m_s = -1/2$ kann sowohl einen Vektor $S = 1, m_S = 0$ ergeben (links) als auch $S = 0, m_S = 0$ (rechts).

LS-Kopplung und Hund'sche Regeln

Nun haben wir alle Bausteine beisammen und können diskutieren, wie die vielen Spin- und Bahndrehimpulse eines Mehrelementkerns miteinander wechselwirken. Bei 'leichten' Atomkernen folgt dies meist der LS-Kopplung, manchmal auch als Russell-Saunders-Kopplung bezeichnet. Die Hierarchie der Wechselwirkungsenergien ist dabei so, dass zunächst alle Valenzelektronen einen Gesamtspin S und einen Gesamtbahndrehimpuls L bilden. Die Wechselwirkung zwischen den Spins ist am stärksten. Das Atom versucht, den Gesamtspin zu maximieren, d.h. möglichst viele Elektronen in den gleichen Spinzustand zu bringen, z.B. \uparrow . Erst wenn es keine weiteren Zustände mit $m_s = +1/2$ mehr gibt, werden die Zustände mit $m_s = -1/2$ besetzt, wodurch S wieder kleiner wird. Dies ist die *erste Hundsche Regel*, aber eigentlich eine Folge der Columb-Abstoßung der Elektronen. Wenn die Spins gleich sind, ist die Wellenfunktion so, dass die Elektronen sich an Orten befinden, die weiter voneinander entfernt sind.

Der nächste Schritt in der Energiehierarchie ist die Wechselwirkung der Bahndrehimpulse. Die zweite Hundsche Regel fordert ein maximales L . Dies ist wiederum auf die Coulomb-Abstoßung der Elektronen zurückzuführen. Wenn sich die m_l der Wellenfunktionen unterscheiden, dann tendieren die Elektronen dazu, weiter voneinander entfernt zu sein, wie z.B. bei den 3D-Isoflächen im letzten Kapitel zu sehen.

Erst danach folgt die Spin-Bahn-Kopplung mit dem kleinsten Energiebeitrag. Hier orientiert sich der Gesamtspin S relativ zum Gesamtbahndrehimpuls L . Deshalb wird die LS-Kopplung mit Großbuchstaben geschrieben. Die Spin-Bahn-Kopplung bevorzugt ein kleines J , wenn die Unterschale weniger als halb gefüllt ist. Wenn die Unterschale mehr als halb gefüllt ist, wird ein möglichst großes J bevorzugt. Dies ist die dritte Hund'sche Regel und stammt aus der Energie proportional zu $S \cdot L$.

jj-Kopplung

Der Vollständigkeit halber sei hier noch die jj-Kopplung erwähnt. Sie tritt bei 'schweren' Atomen auf. Mit zunehmender Kernladungszahl Z nimmt das Magnetfeld am Ort des Elektrons zu, das durch die scheinbare Kernbewegung verursacht wird. Damit gewinnt die Spin-Bahn-Kopplung in der Energiehierarchie an Bedeutung. In diesem Fall ist die Kopplung zwischen dem Spin s eines einzelnen Elektrons und seinem Bahndrehimpuls l der wichtigste Energiebeitrag. Diese beiden koppeln für jedes Elektron zu einem Einzel-Elektron- j . Erst danach koppeln die vielen j der Elektronen zu einem Gesamt- J , um die Abstoßung der Elektronen zu verringern. Deshalb schreibt man jj-Kopplung klein.

Beispiel: Helium

Helium hat zwei Elektronen, die sich im Grundzustand beide im Ein-Teilchen-Zustand $1s$ befinden. Der Gesamtdrehimpuls ist $L = 0$, da beide $l = 0$ sind.

Wie groß ist hier der Gesamtspin S ? Ein Argument ist, dass volle Schalen nichts beitragen, also ist $S = 0$. Das andere ist, dass die Gesamtwellenfunktion wegen des Pauli-Prinzips anti-symmetrisch sein muss. Da der Ortsanteil für beide Elektronen gleich ist, nämlich die 1s-Wellenfunktion, muss der Spinnanteil zur Antisymmetrie beitragen. Der antisymmetrische Spinzustand ist also der Singulettzustand mit $S = 0$.

Das Gesamt- J kann dann nur noch $J = L + S = 0$ sein. Analog zu den Ein-Elektron-Zuständen, die als '1s' usw. geschrieben werden, schreibt man die Mehrelektronenzustände als Termsymbol

$$n^{2S+1}L_J \quad (6.21)$$

wobei für L die gleichen Buchstaben wie für l verwendet werden, jedoch in Großbuchstaben. Man gibt nicht S an, sondern die Multiplizität $2S + 1$. Daher auch die Bezeichnungen Singulett (1) und Triplett (3). Der Grundzustand von Helium ist also 1^1S_0 , ausgesprochen '1 Singulett S 0.' Einen Triplett-Grundzustand 1^3S_0 kann es nicht geben.

In den energetisch niedrigsten angeregten Zuständen ändert nur ein Elektron seine Quantenzahl, was auf die sehr große Energiedifferenz von 1s bis 2s zurückzuführen ist. Um zwei Elektronen nach 2s anzuregen, muss wesentlich mehr Energie aufgewendet werden, als um ein Elektron zu ionisieren.

Betrachten wir den Zustand, in dem ein Elektron in 1s bleibt und das zweite nach 2p angeregt ist. Dann muss $L = 1$ sein. Da sich die Elektronen nun in zwei verschiedenen Ortswellenfunktionen befinden, können die Spins sowohl symmetrisch (Triplett) als auch antisymmetrisch (Singulett) angeordnet sein, also $S = 0$ oder $S = 1$. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung führt dann zu einem J , das in Einerschritten zwischen $|L - S|$ und $L + S$ liegen muss. Die Tabelle zeigt die sich daraus ergebenden Termsymbole.

Wie wir später sehen werden, können optische Übergänge nur zwischen zwei Zuständen gleicher Multiplizität stattfinden. Der Gesamtspin S darf sich dabei nicht ändern. Da der Grundzustand ein Singulett-Zustand ist, können die Zustände 2^3P_J noch in den tieferen 2^3S_1 übergehen, aber nicht weiter. Dieser untere Triplettzustand 2^3S_1 ist also metastabil, d.h. über einen längeren, aber nicht unendlich langen Zeitraum stabil.

L	S	J	Symbol
1	0	1	2^1P_1
1	1	0	2^3P_0
1	1	1	2^3P_1
1	1	2	2^3P_2

Abbildung 6.9: Mögliche Zustände ausgehend von Einteilchenzustand 1s2p.

Weitere Beispiele

Betrachten wir einige weitere Beispiele für die Anwendung der Hundschen Regel und der zugehörigen Termsymbole. Wie wir im Kapitel über die Wechselwirkung mit Licht sehen werden, sind die Symbole so gewählt, dass sie die spektroskopisch relevanten Informationen enthalten, also gut anwendbar sind.

Lithium Die Elektronenkonfiguration ist [He]2s¹. Es gibt nur ein Valenzelektron, also $L = 0$ und $S = J = 1/2$. Das Termsymbol des Grundzustandes ist daher $2^2S_{1/2}$.

Beryllium Das hinzukommende Elektron muss den entgegengesetzten Spin haben, um noch in die 2s-Unterschale zu passen. Insgesamt muss dies ein Singulett-Zustand werden, um die Antisymmetrie zu erhalten. Also $L = 0$ und $S = J = 0$ und somit 2^1S_0 .

Bor Mit Bor beginnt die 2p-Unterschale. Dieses neue Elektron hat $S = 1/2$ und $L = 1$. Da die Schale weniger als halb voll ist, wird das niedrigere J bevorzugt, also $J = L - S = 1/2$. Insgesamt ist das Termsymbol $2^2P_{1/2}$.

Kohlenstoff Kohlenstoff hat zwei Elektronen in 2p. Beide Elektronen haben die gleiche Spinausrichtung, um S auf $S = 1$ zu maximieren. Beide Elektronen haben $l = 1$, aber die m_l sind unterschiedlich (sonst würde das Pauli-Prinzip verletzt). Die m_l sind so gewählt, dass L maximal wird, d.h. ein Elektron mit $m_l = 1$ und eines mit $m_l = 0$. Damit ist der Gesamtbahndrehimpuls $L = 1$. (Für $L = 2$ müssten sich beide Elektronen im Zustand $m_l = 1$ befinden). J wird minimal mit $J = L - S = 0$. Das Termsymbol lautet daher 2^3P_0 .

Stickstoff Jetzt sind 3 Elektronen in 2p. Alle haben die gleiche Spinausrichtung, um S zu maximieren, also $S = 3/2$. Die m_l decken den ganzen Bereich $m_l = -1, 0, 1$ ab, so dass die Summe $L = 0$ ist. Damit ist auch $J = S \pm L = 3/2$ und das Termsymbol $2^4S_{3/2}$.

Sauerstoff Das vierte Elektron muss einen anderen Spin haben, sonst passt es nicht mehr in die 2p-Unterschale. Damit heben sich zwei Spins auf und es bleibt nur $S = 1$. Das vierte Elektron liefert aber einen Beitrag zum Bahndrehimpuls, der dann $L = 1$ ist. Die Schale ist nun mehr als halb voll, und J will mit $J = L + S = 2$ maximal werden. Das Termsymbol ist 2^3P_2 .

Fluor Ein weiteres Elektron in 2p. Nur ein Spin bleibt ungepaart, $S = 1/2$. Das letzte Elektron hat $m_l = 0$, also bleibt $L = 1$. Das maximale J ist $J = L + S = 3/2$, zusammen also $2^2P_{3/2}$.

Neon Das Edelgas Neon ist in dieser Hinsicht langweilig. Die 2p-Schale ist voll besetzt und $S = L = J = 0$ bzw. 2^1S_0 .

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Literatur

- Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).
- Harris, Randy (2013). *Moderne Physik*. Pearson. [↗](#).
- Heintze, Joachim (2019). *Band 5: Quantenphysik*. Hrsg. von Peter Bock. Lehrbuch zur Experimentalphysik. Berlin: Springer. [↗](#).

Kapitel 7

Licht-Materie-Wechselwirkung

Markus Lippitz
3. Dezember 2024

Überblick

Die Spektroskopie atomarer Übergänge hat uns bereits in den ersten Kapiteln beschäftigt. Hier wollen wir sie etwas genauer betrachten und die Quantenmechanik nutzen, um *Auswahlregeln* aufzustellen. Nicht zwischen allen Zuständen gibt es Übergänge, bei denen Licht absorbiert oder emittiert wird. Dies hängt mit der Symmetrie der Wellenfunktion und der Drehimpulserhaltung zusammen und wird im *Übergangsdipolmoment* formalisiert.

Neben der 'gewöhnlichen' spontanen Emission gibt es den von A. Einstein postulierten Prozess der *stimulierte Emission*. Einstein zeigte, dass sich ein Atom nur dann im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Strahlungsfeld befinden kann, wenn dieser Prozess existiert. Diese gesteuerte Emission ist die Grundlage des Lasers. Dieser wurde 1960 zunächst als Effekt ohne wirkliche Anwendung demonstriert, ist aber aus der heutigen Technologie nicht mehr wegzudenken.

Schließlich betrachten wir noch einen ganz anderen Wellenlängenbereich: Die sehr kurzwellige Röntgenstrahlung entsteht ebenfalls durch atomare Übergänge, allerdings durch tief gebundene Elektronen und nicht durch Valenzelektronen wie beim sichtbaren Licht. Neben dem breiten *Bremsspektrum* finden sich charakteristische Linien, die den atomaren Übergängen entsprechen. Dies wird im Moseley-Gesetz durch ein wasserstoffähnliches System modelliert, dessen Kernladung teilweise abgeschirmt ist.

Dieses Kapitel folgt Harris, 2013 mit großen Anteilen von Demtröder, 2016.

Dipol-Übergänge

Bisher haben wir die Wellenfunktion eines Elektrons im Atom immer als $\Psi(\mathbf{r})$ geschrieben, also nur eine Ortsabhängigkeit, aber keine Zeitabhängigkeit berücksichtigt. Es sind aber beschleunigte Ladungen, die elektromagnetische Wellen aussenden. Wir brauchen also auch die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion. Dies ist einfach für Wellenfunktionen, die zu einem Energieeinheitswert E gehören. In diesem Fall ist die Zeitkomponente einfach

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \quad . \quad (7.1)$$

Das ist wie bei einer ebenen Welle, die die Form

$$u(\mathbf{r}, t) = u_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (7.2)$$

hat. Der räumliche Teil ist in $\Psi(\mathbf{r})$ ausgelagert. Der zeitliche Teil ist identisch, da $E = \hbar\omega$.

Soll nun ein Atom von einem Zustand Ψ_A in einen Zustand Ψ_E übergehen, so ist es plausibel, dass es sich dabei zumindest für eine sehr kurze Zeit in einer Überlagerung der Form

$$\Psi_{\text{Übergang}}(\mathbf{r}, t) = \Psi_A(\mathbf{r}, t) + \Psi_E(\mathbf{r}, t) = \Psi_A(\mathbf{r}) e^{-iE_A t/\hbar} + \Psi_E(\mathbf{r}) e^{-iE_E t/\hbar} \quad (7.3)$$

befindet. Da es hier nur um das Prinzip geht, werden alle Vorfaktoren und deren zeitliche Entwicklung¹ weggelassen. Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist dann

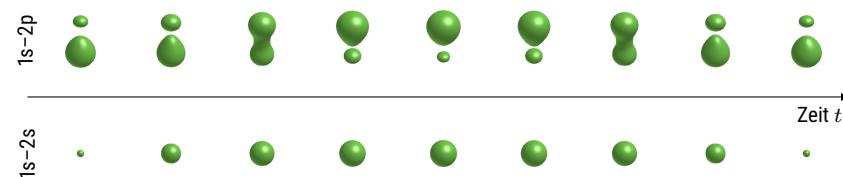
$$\left| \Psi_{\text{Übergang}}(\mathbf{r}, t) \right|^2 = \Psi_{\text{Übergang}}^*(\mathbf{r}, t) \Psi_{\text{Übergang}}(\mathbf{r}, t) \quad (7.4)$$

$$= \left(\Psi_A^*(\mathbf{r}) e^{+iE_A t/\hbar} + \Psi_E^*(\mathbf{r}) e^{+iE_E t/\hbar} \right) \left(\Psi_A(\mathbf{r}) e^{-iE_A t/\hbar} + \Psi_E(\mathbf{r}) e^{-iE_E t/\hbar} \right) \quad (7.5)$$

$$= |\Psi_A(\mathbf{r})|^2 + |\Psi_E(\mathbf{r})|^2 + 2\Re \left\{ \Psi_A(\mathbf{r}) \Psi_E^*(\mathbf{r}) e^{-i(E_A - E_E)t/\hbar} \right\} \quad . \quad (7.6)$$

Wasserstoff-Wellenfunktionen sind reellwertig, so dass in der letzten Zeile auch das Konjugiert-Komplex weggelassen und die Exponentialfunktion durch einen Cosinus ersetzt werden kann.

Was passiert hier? Befindet sich ein Atom in einem Überlagerungszustand, so schwingt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons und damit die Ladungsdichte mit der Kreisfrequenz $\omega_{AE} = (E_A - E_E)/\hbar$. Dies ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Die oszillierende Ladung sendet dann entweder elektromagnetische Wellen mit der Frequenz ω_{AE} aus oder wird, wie beim getriebenen Oszillator, von einer einfallenden elektromagnetischen Welle mit dieser Frequenz getrieben. Im ersten Fall wird Licht emittiert, im zweiten Fall absorbiert.



¹ Die Gewichtung zwischen Anfangs- und Endzustand sollte sich bei einem Übergang ja ändern.

Abbildung 7.1: $|\eta\Psi_{1s} + \Psi_{2l}e^{i\omega t}|^2$ für $l = 0, 1$. Nur im Fall $\Delta l = 1$ findet man eine oszillierende Ladungsverteilung. Hier ist $\eta < 1$ gewählt, um den Effekt besser sichtbar zu machen. Abbildung inspiriert von Reider, 2022.

In der klassischen Elektronendynamik besteht ein Dipol aus einer positiven Ladung $q = +e$ am Ursprung und einer negativen Ladung $q = -e$ am Ort \mathbf{r} . Diese Ladungsverteilung hat das Dipolmoment $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$. Für die Verteilung der Elektronen um einen positiven Kern im Ursprung integriert man über den Raum, d.h.

$$\mathbf{p} = - \int_{\text{Raum}} e\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} \quad . \quad (7.7)$$

Die Wasserstoffwellenfunktionen sind alle punktsymmetrisch um den Ursprung. Daher tragen die Terme $|\Psi_{A,E}(\mathbf{r})|^2$ von $|\Psi_{\text{Übergang}}(\mathbf{r}, t)|^2$ nichts bei.

Es bleibt

$$\mathbf{p} = -\Re \left\{ e^{-i(E_A - E_E)t/\hbar} \int_{\text{Raum}} e\mathbf{r} \Psi_A(\mathbf{r}) \Psi_E^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} . \quad (7.8)$$

Das räumliche Integral bestimmt vollständig, wie gut der Übergang $A \rightarrow E$ mit Licht möglich ist. Man nennt diesen Term *Übergangs-Dipolmoment* oder Dipol-Matrixelement M_{EA} .

$$M_{EA} = \int_{\text{Raum}} e\mathbf{r} \Psi_A(\mathbf{r}) \Psi_E^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (7.9)$$

Es handelt sich um einen Vektor, da das Integral als gewichtete Summe der Vektoren \mathbf{r} aufgefasst werden kann.

Auswahlregeln für Dipolübergänge

In den meisten Fällen ist der genaue Wert des Übergangs-Dipolmoments M_{EA} nicht von Bedeutung. Von Interesse ist vielmehr, ob für eine gegebene Kombination der Zustände A und E sein Betrag $|M_{EA}|$ von Null verschieden ist oder nicht. Ist er ungleich Null, so wird dieser Übergang als erlaubt bezeichnet, andernfalls als verboten.

Wir suchen nun nach Regeln, die diese erlaubten Übergänge identifizieren. Dies sind die Auswahlregeln. Tatsächlich ist $|M_{EA}|$ für die meisten Kombinationen gleich Null. Das liegt an der Symmetrie der Wellenfunktionen. Wäre \mathbf{r} nicht im Integral, dann wäre das Integral für alle $A \neq E$ Null, da die Wellenfunktionen orthonormiert sind.

Sehr viel erreicht man schon bei der Betrachtung der *Parität*. Die Parität einer Funktion f beschreibt, wie sie sich unter Spiegelung aller Koordinaten verhält. Man bezeichnet sie als gerade oder ungerade, je nachdem ob das n in

$$f(\mathbf{r}) = (-1)^n f(-\mathbf{r}) \quad (7.10)$$

gerade oder ungerade ist. Bei gerader Parität ist also $f(\mathbf{r}) = +f(-\mathbf{r})$. Eine Funktion kann auch keine Parität haben, z. B. $f(x) = 1 + x$. Für Wasserstoffwellenfunktionen ist die Parität $(-1)^l$, d.h. gerade für gerade l . Das \mathbf{r} in Gl. 7.9 hat eine ungerade Parität und das Integral verschwindet, wenn die Parität insgesamt ungerade ist. Daher muss sich die Parität von Ψ_A von der Parität von Ψ_B unterscheiden, d.h. sie muss sich beim Übergang ändern. Dies ist die erste Auswahlregel, die immer gültig ist.

Der Spin in den Zuständen A und E ist ortsunabhängig. Der Spinanteil der Wellenfunktionen² kann also vor das Integral gezogen werden. Da auch die Spin-Wellenfunktionen orthonormal sind, kann sich der (Gesamt-)Spin bei einem Übergang nicht ändern. Allerdings gibt es die Spin-Bahn-Kopplung. Diese führt zu einem Einfluss des Spins auf den räumlichen Teil der Wellenfunktion, so dass nicht mehr alles vor das Integral gezogen werden kann. Die Spin-Erhaltung gilt also nicht strikt und immer weniger, je mehr die Spin-Bahn-Kopplung mit steigender Kernladung zunimmt.

² den wir bisher nie explizit geschrieben haben

Hier nun ein Überblick über die Auswahlregeln

Es gilt immer

- Die Parität muss sich ändern.
- $\Delta J = 0, \pm 1$, aber der Übergang $J = 0$ nach $J = 0$ ist verboten.
- $\Delta m_J = 0, \pm 1$, aber der Übergang $m_J = 0$ nach $m_J = 0$ ist verboten, falls $\Delta J = 0$.

Für Einelektron-Atome gilt immer

- $\Delta l = \pm 1$ (aber $\Delta l = 0$ ist verboten)
- $\Delta s = 0$, weil ein Elektron immer $s = 1/2$ besitzt.

Für Mehrelektron-Atome gilt im Bereich der LS-Kopplung

- $\Delta S = 0$, gilt durch die LS-Kopplung aber nur schwach.
- $\Delta L = \pm 1$. In Spezialfällen (mehr als ein Elektron verändert seine Wellenfunktion) ist auch $\Delta L = 0$ erlaubt. Dann ist immer noch der Übergang $L = 0$ nach $L = 0$ verboten.

Für schwerere Mehrelektron-Atome jenseits der LS-Kopplung gibt es zusätzlich zu den Übergängen der LS-Kopplung noch mit geringerer Wahrscheinlichkeit

- $\Delta S = \pm 1$
- $\Delta L = \pm 2$

Es gibt keine Auswahlregel, die eine Änderung der Hauptquantenzahl n verlangt! Insbesondere bei schweren Atomen sind die Energien zwischen den Zuständen gleicher Hauptquantenzahl so verschieden, dass relevante optische Übergänge auftreten, wie wir unten am Beispiel von Natrium sehen werden.

Drehimpuls und Polarisation

Neben Parität und Spin ist es die Drehimpulserhaltung, die die Auswahlregeln bestimmt. Die Drehimpulserhaltung wird bei optischen Übergängen nicht verletzt, da auch das Photon einen intrinsischen Drehimpuls, den Spin S_γ , besitzt. Wir haben bereits in Tabelle 6.2 gesehen, dass dieser Spin 1 ist, also ganzzahlig, und dass Photonen daher Bosonen sind. Es gibt auch eine Orientierungsquantenzahl m_γ . Die Orientierungsquantenzahl kann für Photonen nur die Werte $m_\gamma = \pm 1$ annehmen. Diese entsprechen links- bzw. rechts zirkular polarisiertem Licht, oft auch als σ^+ bzw. σ^- Licht bezeichnet. Eine elektromagnetische Welle hat eine eingebaute Vorzugsrichtung, die Richtung des Wellenvektors k . Entlang dieser Richtung wird daher die quantisierte Komponente m_γ des Drehimpulses angegeben. Den Fall $m_\gamma = 0$ gibt es nicht, da Licht eine Transversalwelle ist. Zirkulare Polarisationen sind die Eigenzustände von Photonen. Linear polarisiertes Licht ist eine Überlagerung der beiden zirkularen Polarisationen.

Es muss also insgesamt die Drehimpulserhaltung gelten:

$$\mathbf{J}_A = \mathbf{J}_E + \mathbf{S}_\gamma \quad \text{Emission} \quad (7.11)$$

$$\mathbf{J}_A + \mathbf{S}_\gamma = \mathbf{J}_E \quad \text{Absorption} \quad . \quad (7.12)$$

Bleiben wir der Einfachheit halber bei den Absorptionsvorgängen. Für die Quantenzahl J_E des Drehimpulses \mathbf{J}_E am Ende des Prozesses gilt aus der Drehimpulsaddition

$$|J_A - S_\gamma| \leq J_e \leq J_A + S_\gamma \quad (7.13)$$

mit $S_\gamma = 1$. Dies beschreibt also $\Delta J = 0, \pm 1$. Die Orientierungsquantenzahl ist einfach die Summe

$$m_{J,A} + m_\gamma = m_{J,E} \quad . \quad (7.14)$$

$\Delta m_J = \pm 1$ entspricht also $m_\gamma = \pm 1$ bei Absorption (bei Emission ändert sich das Vorzeichen). Diese Übergänge sind also selektiv für die jeweiligen zirkularen Polarisationen. Der Übergang $\Delta m_J = 0$ erfordert linear polarisiertes Licht, also eine Überlagerung der beiden zirkularen Polarisationen.

Für das Ein-Elektronen-Atom lässt die Drehimpulserhaltung eigentlich auch $\Delta l = 0$ zu. Dieser Fall ist jedoch verboten, da sich die Parität bei $\Delta l = 0$ nicht ändert. Übergänge in Mehrelektronenatome sind sehr häufig von der Art, dass nur ein Elektron seine Quantenzahl ändert. In diesem Fall sind die Auswahlregeln im Grunde die gleichen wie für das Ein-Elektronen-Atom. Nur in seltenen Fällen führt die Absorption eines Photons zu einer Änderung bei zwei Elektronen. Diese Übergänge können dann auch $\Delta L = 0$ zeigen.

Höhere Ordnungen

Neben den oben besprochenen elektrischen Dipolübergängen gibt es auch magnetische Dipolübergänge, die also einem oszillierenden magnetischen Dipol entsprechen, und alle anderen Multipole, also Quadrupole, Oktupole usw. Diese Übergänge sind in der Regel schwächer und haben andere Auswahlregeln. Unter bestimmten Bedingungen kann ein Photon auch eine Art Bahndrehimpuls besitzen. Die elektromagnetische Welle ist dann keine ebene Welle mehr. Solche Photonen führen dann zu anderen Auswahlregeln.

Beispiel: Helium

Abbildung 7.2 zeigt die niedrigsten Zustände von Helium. Diese wurden bereits am Ende des letzten Kapitels besprochen. Die grauen Linien zeigen zulässige Übergänge. Zunächst fällt auf, dass die Übergänge innerhalb ihrer Multiplizität bleiben. Es gibt keinen erlaubten Übergang vom Singulett zum Triplet und umgekehrt, was eine Folge der Regel $\Delta S = 0$ ist. Dann ändern alle Übergänge die 'Spalte' im Diagramm, d.h. $\Delta L = \pm 1$. Bei Helium wird in diesen Zuständen nur ein Elektron angeregt. Der Sonderfall $\Delta L = 0$ tritt daher nicht auf. Es gibt zwei metastabile Zustände, 2^1S_0 und 2^3S_1 , die keinen erlaubten Zerfallskanal besitzen. Die Spin-Bahn-Kopplung und Wechselwirkungen jenseits der hier beschriebenen Dipolstrahlung führen aber auch diese Zustände wieder in den Grundzustand zurück.

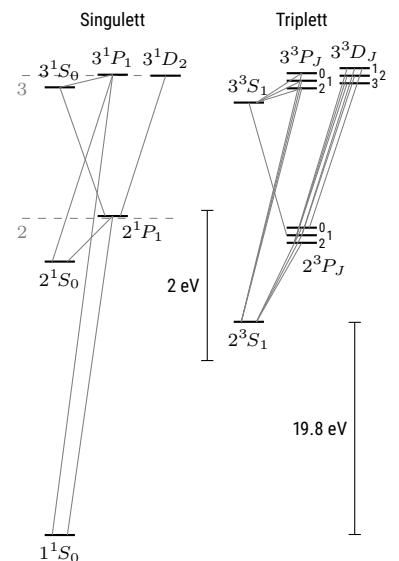


Abbildung 7.2: Termschema von Helium mit einigen erlaubten Übergängen. Man erkennt die Aufspaltung nach dem Gesamtspin. Grau strichliert die Wasserstoff-Niveaus zum Vergleich. Der 1S-Zustand ist verschoben. Die J-Aufspaltung ist vergrößert.

Beispiel: Natrium

Natrium ähnelt Wasserstoff in dem Sinne, dass ein einziges Valenzelektron seine Eigenschaften bestimmt. Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Ne}]3s^1$. Abbildung 7.3 zeigt die niedrigsten angeregten Zustände und die Übergänge zwischen ihnen. Der Grundzustand hat das Termsymbol $3^2S_{1/2}$, also ein Doublet. Charakteristisch sind die *Natrium-D-Linien* bei 589,5 nm bzw. 588,9 nm Wellenlänge, die z.B. im gelben Licht einiger Straßenlaternen zu sehen sind. Dies sind Übergänge aus den Zuständen $3^2P_{1/2}$ und $3^2P_{3/2}$. Dabei ist $\Delta S = 0$, $\Delta L = 1$ und $\Delta J = 0$ bzw. 1. Die Hauptquantenzahl n ändert sich also nicht. Die Feinstrukturaufspaltung $J = 1/2$ und $J = 3/2$ führt zum Doublett der Linien.

Lebensdauer angeregter Zustände

Nachdem ein Atom durch die Absorption eines Photons oder durch einen Stoß in einen angeregten Zustand versetzt wurde, fällt es früher oder später wieder in den Grundzustand zurück. Dabei gibt es zwei Zeitspannen: Die Lebensdauer des angeregten Zustandes, also die Zeit, die das Atom in diesem Zustand bleibt, bevor es wieder zurückfällt, und die Dauer des Quantensprungs selbst. Der Quantensprung ist instantan. Das Atom verbringt also keine Zeit im Übergang selbst. Die Zeit bis zum Übergang lässt sich aber leicht messen: Man regt ein Gas von Atomen mit einem kurzen Lichtblitz an und misst die Helligkeit des abgestrahlten Lichts als Funktion der Zeit. Man findet einen exponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstante von typischerweise etwa 10 ns.

Was bedeutet das? Die Wahrscheinlichkeit, dass ein gegebenes angeregtes Atom ein Photon emittiert, ist unabhängig vom zeitlichen Abstand t zwischen Anregungspuls und Detektionszeitfenster. Wie beim Würfeln ist die Wahrscheinlichkeit, eine Sechs zu würfeln, unabhängig von der Anzahl der bisherigen Würfe. Je öfter man würfelt, desto wahrscheinlicher ist es, dass es einmal passiert. Für jedes einzelne betrachtete Atom kann man also nicht sagen, wann es das Photon aussenden wird. Für alle Atome zusammen kann man jedoch die Anzahl N der Atome in angeregten Zuständen angeben, und diese Anzahl nimmt mit einem Exponentialgesetz ab:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau} = -k N \quad \text{und also} \quad N(t) = N_0 e^{-t/\tau} = N_0 e^{-k t} \quad . \quad (7.15)$$

Dabei nennt man τ die Lebensdauer des angeregten Zustands und $k = 1/\tau$ die Zerfallsrate.

Einstein-Koeffizienten

Im Jahre 1917, also noch vor dem Bohrschen Atommodell und der de Broglie-Wellenlänge, erkannte A. Einstein, dass es neben den oben besprochenen Absorptions- und Emissionsprozessen noch einen weiteren Prozess geben muss, damit ein Atom im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden (Schwarzkörper-) Licht sein kann. Betrachten wir dazu noch einmal Absorption und Emission.

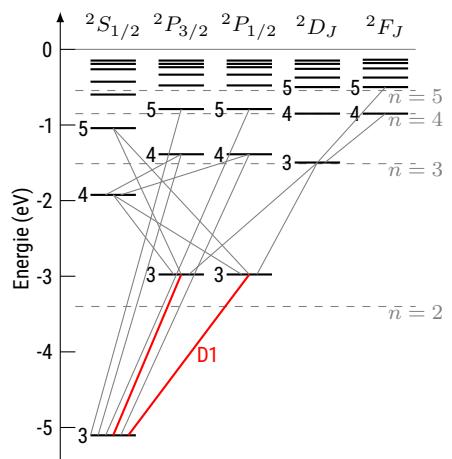


Abbildung 7.3: Termschema von Natrium mit einigen erlaubten Übergängen. Rot sind die beiden gelben D-Linien. Grau strichiert die Wasserstoff-Niveaus zum Vergleich.

Wir vereinfachen das Atom auf zwei Niveaus mit den Besetzungen N_1 und N_2 . Die oben beschriebene Emission nennen wir *spontane Emission*, da sie ohne äußere Einwirkung erfolgt. Die Übergangsrate A_{21} nennt sich *Einstein-Koeffizient der spontanen Emission*:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} N_2 \quad \text{spontane Emission} \quad . \quad (7.16)$$

Damit eine Absorption stattfinden kann, das Atom also vom Zustand 1 in den Zustand 2 übergehen kann, muss ein Lichtfeld vorhanden sein. Dieses Feld habe die spektrale Energiedichte $u(E)$. Die Übergangsrate ist dann

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12} N_1 u(E_2 - E_1) \quad \text{Absorption} \quad (7.17)$$

B_{12} ist der *Einstein-Koeffizient der Absorption*.

Im thermodynamischen Gleichgewicht muss die Besetzung N_i der Zustände über die Zeit konstant sein und das Verhältnis N_2/N_1 muss der Boltzmann-Statistik entsprechen. Dies kann nur erreicht werden, wenn es auch den Prozess der stimulierten Emission gibt. Dabei stimuliert (oder induziert) ein einfallendes Photon den Zerfall eines angeregten Atoms, inklusive der Emission eines weiteren Photons. Vorher gibt es ein Photon und ein Atom im angeregten Zustand, nachher zwei Photonen und ein Atom im Grundzustand. Das zweite Photon ist dabei eine exakte Kopie des ersten. Die Übergangsrate ist B_{21} , der *Einstein-Koeffizienten der stimulierten Emission*:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21} N_2 u(E_2 - E_1) \quad \text{stimulierte Emission} \quad . \quad (7.18)$$

Im thermischen Gleichgewicht muss die Rate aus Zustand 1 heraus der Summe der Raten aus Zustand 2 heraus entsprechen, oder

$$B_{12} N_1 u(E_2 - E_1) = A_{21} N_2 + B_{21} N_2 u(E_2 - E_1) \quad . \quad (7.19)$$

Und das Verhältnis der Besetzung muss der Boltzmann-Verteilung gehorchen

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu/(k_B T)} \quad (7.20)$$

mit $h\nu = E_2 - E_1$ und $g_i = 2J + 1$ der Entartung des Zustands i . Mit der spektralen Energiedichte des Schwarzkörpers (siehe Kapitel 2)

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (7.21)$$

findet man folgende Zusammenhänge zwischen den drei Einstein-Koeffizienten

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad \text{und} \quad A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{21} \quad . \quad (7.22)$$

Es gibt also nur einen freien Parameter, der direkt mit dem Übergangsdipolmoment $|M_{21}|^2$ zusammenhängt.

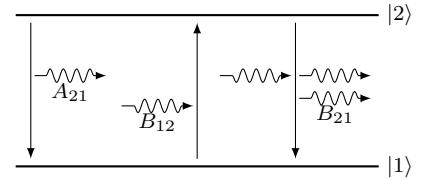


Abbildung 7.4: Die drei Einstein-Koeffizienten.

Der Laser

Stimulierte Emission spielt unter normalen Bedingungen praktisch keine Rolle. Ein Atom befindet sich nur für sehr kurze Zeit im angeregten Zustand.

Genau in diesem Moment müsste ein geeignetes stimulierendes Photon vorhanden sein. Das ist selten. Oder umgekehrt: In den allermeisten Situationen ist die stimulierte Rate viel kleiner als die spontane, also

$$u(h\nu)B_{21} \ll A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{21} \quad (7.23)$$

weil

$$\frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \ll 1 \quad . \quad (7.24)$$

Niemand zweifelte an der von Einstein eingeführten stimulierten Emission, aber es dauerte bis in die 1950er Jahre, bis sie sinnvoll genutzt wurde. 1960 demonstrierte Theodore Maiman den ersten 'Laser'. Die Abkürzung steht für 'light amplification by stimulated emission of radiation' (Lichtverstärkung durch stimuliertes Emission von Strahlung). Das Konzept geht zurück auf den von Charles H. Townes³ 1954 demonstrierten 'Maser' (microwave amplification by...). Die theoretische Beschreibung geht auf Arthur L. Schawlow⁴ zurück.

Die stimulierte Emission sollte also der dominierende Prozess sein, wenn ein Photon mit einem Atom wechselwirkt. Wenn wir aber der Einfachheit halber die Entartung gleichsetzen ($g_1 = g_2$), dann muss wegen der Ähnlichkeit von Gl. 7.17 und 7.18 die Besetzung im oberen Zustand größer sein als die im unteren Zustand, im Idealfall viel größer: $N_2 \gg N_1$. Andernfalls würde ein einfallendes Photon einfach absorbiert und nicht durch stimuliertes Emission kopiert. Der Fall $N_2 > N_1$ wird als *Besetzungsinvolution* bezeichnet. Er ist nicht im thermischen Gleichgewicht. Für keine Temperatur T liefert die Boltzmannverteilung eine solche Besetzung.

Wie erreichen wir die Besetzungsinvolution? Wir müssen den Atomen Energie zuführen. Wir nehmen hier einmal an, dass dies durch Licht geeigneter Wellenlänge geschieht. Das nennt man *optisches Pumpen*. So hat es Maiman in seinem Rubin-Laser gemacht. Heute kann man die Energie auch anders zuführen, zum Beispiel elektrisch. Es hilft nicht, wenn das Pumplicht den Übergang $1 \rightarrow 2$ pumpt. Zunächst nimmt zwar die Besetzung des Zustands 1 mit steigender Pumpintensität zu. Wenn wir aber die Gleichbesetzung erreichen ($N_1 = N_2$), dann wird ein einfallendes Pumpphoton mit der gleichen Wahrscheinlichkeit absorbiert, wie es stimuliertes Emission verursacht. Diese Grenze kann nicht überschritten werden, und $N_2 > N_1$ wird nie erreicht.

Der Ausweg ist ein System, das aus mehr als zwei Niveaus besteht, z.B. drei oder vier (siehe Abbildung 7.5). Wir pumpen den Übergang $1 \rightarrow 3$. Der Zustand 3 ist kurzlebig und geht schnell in den Zustand 2 über, möglicherweise unter Aussendung eines Photons, das uns hier nicht interessiert. Damit ist die Besetzung $N_3 \ll N_1$ zu jedem Zeitpunkt, so dass dieser Übergang gut gepumpt werden kann. Gleichzeitig können wir Besetzung im Zustand 2 akkumulieren und so $N_2 > N_1$ erreichen.

Neben der Energiequelle zum Pumpen und dem atomaren Gas als Verstärkungsmedium benötigt man einen Resonator, d.h. zwei Spiegel, die das Verstärkungsmedium umschließen. Die stimuliertes Emission findet nicht bei jedem Durchgang eines Photons durch das Medium statt. Der Resonator sorgt dafür, dass jedes Photon viele Chancen hat, einmal kopiert zu werden. Ist dies einmal geschehen, entsteht eine Art Lawine identischer Photonen, bis die stimuliertes Emission ausreicht, um die Besetzungsinvolution abzubauen.

³ dafür Nobelpreis 1963

⁴ Nobelpreis 1981 für Laserspektroskopie

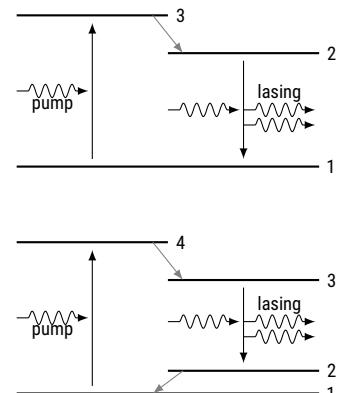


Abbildung 7.5: Laser mit 3 oder 4 Niveaus. Ein 2-Niveau-Laser kann nicht optisch gepumpt werden.

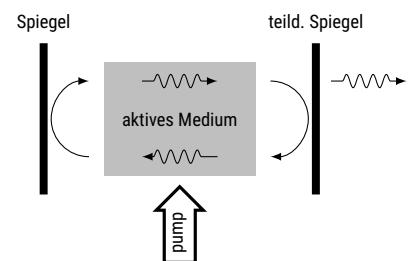


Abbildung 7.6: Ein Laser besteht aus Pumpquelle, aktivem Medium und zwei Spiegeln als Resonator.

en und den Zustand $N_2 = N_1$ zu erreichen. Der Laser ist also eine Quelle identischer Photonen. Dies entspricht klassischerweise kohärentem Licht.

Beispiel: Rubin-Laser

Der historisch erste Laser verwendet Rubin als aktives Medium. Rubin ist ein Korund-Mineral, Chromaluminumoxid, d.h. Chrom-Ionen in einer Aluminiumoxidmatrix (Al_2O_3). Aluminiumoxid ist durchsichtig wie Glas. Ein Stab aus diesem Material ist an den Enden poliert und verspiegelt. Chrom ist in sehr geringer Menge (0,05%) eingelagert. Die Cr^{3+} -Ionen werden durch eine Blitzlampe in hoch angeregte Zustände gepumpt. Von dort zerfallen sie in einen tieferliegenden angeregten Zustand. Die überschüssige Energie wird in Form von Wärme an den Stab abgegeben. Der Rubinlaser ist somit ein Festkörperlaser und arbeitet bei einer Wellenlänge von 694,3 nm, an der Grenze zum nahen Infrarot.

Helium-Neon-Laser

Der He:Ne-Laser verwendet Neon als aktives Medium und Helium zur Anregung in einer Gasentladungsrohre. Die beschleunigten Elektronen regen das Helium durch Stöße vom Zustand $1s^2$ in den Zustand $1s 2s$ an. Dieser Zustand kann wegen der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ nicht (schnell) in den Grundzustand zerfallen und lebt daher relativ lange.

Der He- $2s$ -Zustand ist resonant mit dem angeregten $5s$ -Zustand von Neon (Neon-Grundzustand $1s^2 2s^2 2p^6$). 'Resonant' bedeutet, dass beide Zustände die gleiche Energie von 20,6 eV haben. Bei der Kollision eines Neon-Atoms mit einem Helium-Atom kann daher die Anregung sehr effizient übertragen werden. Dieser $5s$ -Zustand dient dann als oberer Zustand im Laser. Der Übergang zum $3p$ -Zustand bei 632,8 nm erfolgt durch stimulierte Emission. Der untere $3p$ -Zustand zerfällt sehr schnell weiter in den Grundzustand. Obwohl die Besetzung in $5s$ niedrig ist, ist sie höher als in $3p$, so dass auch hier eine Besetzungsinvolution vorliegt. Es handelt sich also auch hier um einen Drei-Niveau-Laser.

Linienbreiten

Bisher haben wir nur die Lage der Linien im Atomspektrum diskutiert, wobei wir immer davon ausgegangen sind, dass sie deltaförmig sind. Das ist nicht der Fall. Wenn man hochauflösende Spektroskopie betreibt, beobachtet man eine Linienbreite, die größer ist als die experimentelle Auflösung. Drei Ursachen werden hier diskutiert.

Natürliche Linienbreite

Selbst bei einem idealen Atom muss aufgrund der Energie-Zeit-Uncertainty (oder der Fourier-Transformation) ein Zusammenhang zwischen der Lebensdauer des angeregten Zustands und der spektralen Breite des Übergangs bestehen. Je länger ich eine Frequenz messen kann, desto genauer kann ich

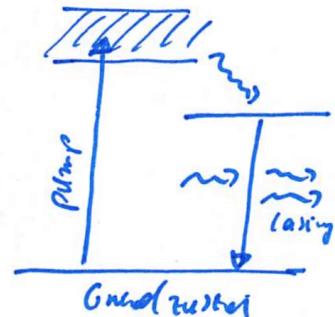


Abbildung 7.7: Die relevanten Zustände des Rubin-Lasers.

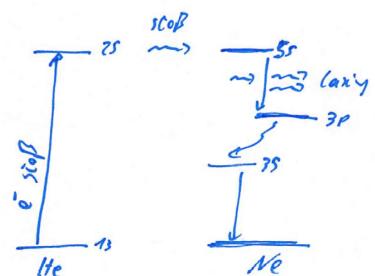


Abbildung 7.8: Die relevanten Zustände des He-Ne-Lasers.

sie bestimmen. Die resultierende Linienbreite wird als 'natürlich' bezeichnet, da sie die fundamentale Grenze darstellt. Für sie gilt

$$\delta\nu_{\text{nat}} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (7.25)$$

mit der Lebensdauer τ des angeregten Zustands. Für die Natrium-D-Linie aus dem Zustand $3D_{1/2}$ ergibt sich bei einer Lebensdauer von $\tau = 16$ ns eine Linienbreite von $\delta\nu_{\text{nat}} = 10$ MHz.

Nebenbemerkung Wenn Sie es merkwürdig finden, dass hier die Lebensdauer des Zustands eingeht, während das Atom nur darauf wartet, dass es endlich emittiert, dann liegt das an all den Dingen, die wir weggelassen haben. Lesen Sie dann über 'Rabi-Oszillationen' und stellen fest, dass Quantensprünge manchmal doch nicht instantan sind.

Doppler-Verbreiterung

Bewegt sich eine Atom mit der Geschwindigkeit v in Strahlrichtung, so ändert sich seine Absorptions-Frequenz aufgrund der Doppler-Verschiebung um $\Delta\nu$.

$$\Delta\nu = \frac{v}{c_0} \nu_0 \quad (7.26)$$

mit der Ruhe-Frequenz ν_0 . Die Geschwindigkeit kommt aus der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung $\mathcal{P}(v)$

$$\mathcal{P}(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad . \quad (7.27)$$

mit der Masse m des Atoms. Insgesamt ergibt sich damit eine gaußförmige Linie der Halbwertsbreite

$$\delta\nu_{\text{doppler}} = \nu_0 \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{mc^2}} \quad . \quad (7.28)$$

Für die Natrium-D-Linie ergibt sich $\delta\nu_{\text{doppler}} = 1700$ MHz. Sie übertrifft damit die natürliche Linienbreite bei weitem.

Stoß-Verbreiterung

Stößt ein Atom mit einem anderen zusammen, während es sich im angeregten Zustand befindet, so wird die Lebensdauer des angeregten Zustandes effektiv verkürzt, τ wird kürzer und damit wie oben $\delta\nu$ breiter. Die mittlere Zeit δt zwischen den Stößen kann aus der mittleren freien Weglänge l eines Gases der mittleren Geschwindigkeit v abgeschätzt werden (Demtröder, 2014)

$$\Delta t = \frac{l}{v} = \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{\pi\mu}{8k_B T}} \quad . \quad (7.29)$$

Dabei ist n die Teilchendichte (proportional zum Druck⁵ p) des Stoßpartners, σ ein Streuquerschnitt, der die effektive Größe des Atoms beschreibt, und μ die reduzierte Masse aus Atom und (ggf. anderem) Stoßpartner. Für die Linienbreite gilt dann wieder

$$\delta\nu_{\text{stoss}} = \frac{1}{2\pi\Delta t} = p\sigma \sqrt{\frac{8}{\pi\mu k_B T}} \quad . \quad (7.30)$$

⁵ daher manchmal auch Druckverbreiterung genannt

Bei spektroskopischen Experimenten kann man hier den Druck und damit die Teilchendichte n verringern und diesen Verbreitungsmechanismus ausschalten.

Röntgenstrahlung

In den einleitenden Kapiteln wurde bereits kurz über Röntgenstrahlung gesprochen. Röntgenstrahlung ist wie das sichtbare Licht eine elektromagnetische Welle. Der Unterschied besteht darin, dass die Energie pro Photon wesentlich höher ist. In diesem Kapitel wurde bisher nur ein Valenzelektron angeregt. In Abbildung 6.5 des letzten Kapitels sieht man jedoch, dass die tiefer gelegenen gebundenen Elektronen deutlich stärker gebunden sind als das Valenzelektron und ihre Übergänge daher mit sehr energiereichen Photonen verbunden sind. Wir betrachten nun also die Spektroskopie der inneren Elektronen.

Bremsstrahlung

Bevor wir zu diesem Punkt kommen, müssen wir kurz auf die Bremsstrahlung eingehen. Darunter versteht man ein breites Kontinuum im Röntgenspektrum, das nicht vom Kathodenmaterial abhängt. Die durch die Spannung U beschleunigten Elektronen werden an den Kernen des Kathodenmaterials abgelenkt, ohne dass die Kerne oder die Elektronen des Kathodenmaterials Energie aufnehmen. Ablenkung bedeutet Beschleunigung, und die beschleunigten Elektronen sind die Quelle elektromagnetischer Strahlung. Das Kontinuum hat eine maximale Frequenz bzw. eine minimale Wellenlänge, die von der Beschleunigungsspannung U abhängt: Maximal kann die gesamte Energie eU auf ein Photon übertragen werden.

$$h\nu_{\text{grenz}} = eU \quad \text{oder} \quad \lambda_{\text{grenz}} = \frac{hc}{eU} . \quad (7.31)$$

Beschleunigungsspannungen im Bereich von einigen 10 kV ergeben Wellenlängen von 0.1–1 nm (und natürlich Photonenergien von einigen 10 keV).

Das Spektrum der Bremsstrahlung ist in einem einfachen Modell linear in ν , also

$$I(\nu)d\nu \propto \nu_{\text{grenz}} - \nu \quad \text{für} \quad \nu < \nu_{\text{grenz}} . \quad (7.32)$$

Nach Umrechnung auf eine Wellenlängenskala ergibt sich

$$I(\lambda)d\lambda \propto \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\text{grenz}}} - 1 \right) \frac{1}{\lambda^2} \quad \text{für} \quad \lambda > \lambda_{\text{grenz}} . \quad (7.33)$$

Charakteristisches Linienspektrum

Experimentell findet man neben dem Kontinuum der Bremsstrahlung eine für das Kathodenmaterial charakteristische Abfolge von scharfen Linien. Hier wird ein inneres Elektron des Kathodenmaterials aus dem Atom herausgeschlagen. Eines der verbleibenden, energetisch höheren Elektronen fällt unter Aussendung eines Röntgenphotons in diese Lücke zurück. Die Lage der Linien hängt also von zwei Zuständen ab: dem des herausgeschlagenen Elektrons und dem des auffüllenden Elektrons.

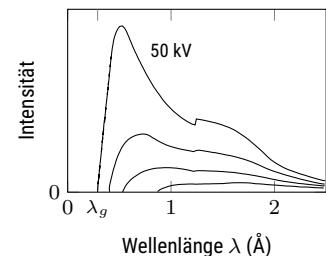


Abbildung 7.9: Brems-Spektrum einer Wolfram-Anode bei $U = 15, 25, 35, 50$ kV. Daten von Gilfrich und Birks, 1968.

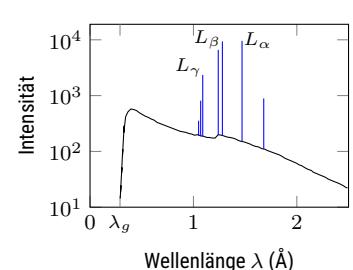


Abbildung 7.10: Linien-Spektrum einer Wolfram-Anode bei 45 kV mit den charakteristischen L-Linien. Daten von Gilfrich und Birks, 1968.

Ein einfaches Modell, das Moseley-Gesetz, ignoriert alle Details auf atomarer Ebene und geht einfach von einem wasserstoffähnlichen System aus. In diesem Fall wird die Energie eines Zustands nur durch seine Hauptquantenzahl n beschrieben. Die Energie des emittierten Röntgenphotons ist dann

$$h\nu = (Z - S_n)^2 R_H hc \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) . \quad (7.34)$$

Dabei ist n die Quantenzahl des herausgeschlagenen Elektrons und m die des auffüllenden. Der Parameter S_n korrigiert die Kernladung Z um die weiter innen liegenden Elektronen und ist daher von n abhängig. Für $n = 1$ ist $S \approx 1$, für $n = 2$ ist $S \approx 7,8$. Wie bei den Schalen der Mehrelektronenatome werden die Linien(gruppen) entsprechend der Quantenzahl $n = 1, 2, 3$ mit den Buchstaben K, L, M bezeichnet. Die Quantenzahl m wird in ihrem Abstand von n durch griechische Buchstaben kodiert: α, β, γ bedeutet also $m = n + 1, 2, 3$. Die Linie K_α entspricht einem Übergang von $m = 2$ nach $n = 1$, die Linie L_γ einem Übergang von $m = 5$ nach $n = 2$.

Absorption

Absorptionsspektren können auch mit Röntgenstrahlen gemessen werden. Wie immer nimmt die transmittierte Leistung P exponentiell mit der Dicke des Materials ab.

$$P(x) = P_0 e^{-\alpha x} = P_0 e^{-n\sigma x} \quad (7.35)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten α . Dieser ist das Produkt aus der Teilchenzahldichte n und dem Absorptionsquerschnitts σ ab. Der Absorptionsquerschnitts beschreibt den Effekt jedes einzelnen Atoms auf die Röntgenstrahlung.

Drei Effekte tragen zur Absorption von Röntgenphotonen bei

Photoeffekt Das Röntgenphoton wird vom Atom absorbiert. Dabei wird ein stark gebundenes Elektron ionisiert und auch das Atom erhält kinetische Energie.

Compton-Effekt Das Röntgenphoton stößt mit einem fast freien Elektron einer der äußeren Schalen des Atoms. Dabei übernimmt das Elektron kinetische Energie und die Wellenlänge des Röntgenphotons ändert sich.

Paarerzeugung Bei ausreichend hohen Energien des Röntgenphotons ($E > 1\text{ MeV}$) kann ein Elektron-Positron-Paar erzeugt werden. Hier wird Energie in Materie umgewandelt! Die restliche Energie geht in die kinetische Energie der neuen Teilchen.

Solange die Energie noch nicht für Paarerzeugung ausreicht, findet man

$$\sigma \approx C Z^4 \lambda^3 . \quad (7.36)$$

Die Absorption nimmt also mit der Kernladungszahl und der Wellenlänge stark zu. Die Konstante C hängt von der Quantenzahl n bzw. der beteiligten Schale ab: Mit zunehmender Wellenlänge reicht die Energie des Röntgenphotons irgendwann nicht mehr aus, um Elektronen einer Schale zu ionisieren. Die K-Kante im Absorptionsspektrum fällt daher mit der Grenze der K-Serie im Emissionsspektrum zusammen.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Literatur

- Demtröder, Wolfgang (2014). *Laser spectroscopy 1*. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).
- (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).
- Gilfrich, JV und LS Birks (1968). "Spectral distribution of X-ray tubes for quantitative X-ray fluorescence analysis". In: *Anal. Chem.* 40.7, S. 1077–1080. [↗](#).
- Harris, Randy (2013). *Moderne Physik*. Pearson. [↗](#).
- Reider, Georg A. (2022). *Photonik*. Berlin: Springer Vieweg. [↗](#).

Kapitel 8

Atome im Magnetfeld

Markus Lippitz
3. Dezember 2024

Überblick

In diesem letzten Kapitel zur Atomphysik werden wir den Einfluss des Magnetfeldes auf die Spektren der Atome diskutieren. Zuerst werde ich jedoch das *Einstein-de Haas-Experiment* nachreichen, das bereits bei der Einführung des Spins erwähnt wurde. Dieses Experiment zeigt, dass der Spin der Elektronen tatsächlich mit einem Drehimpuls verbunden ist. Beim Umpolen eines Magnetfeldes wirkt auf einen magnetisierbaren Zylinder ein Drehmoment. Die Größe dieses Drehmoments zeigt, dass der Elektronenspin pro Einheit des Drehimpulses doppelt so viel magnetisches Moment erzeugt wie ein Bahndrehimpuls.

Der zentrale Effekt dieses Kapitels ist jedoch der *Zeeman-Effekt*: Die Spektrallinien atomarer Übergänge spalten auf, wenn ein Atom in ein Magnetfeld gebracht wird. Die magnetischen Momente, die mit dem Spin und dem Bahndrehimpuls verknüpft sind, liefern einen Energiebeitrag, der von der Orientierung der Momente im Magnetfeld abhängt. Historisch gesehen konnte man vor der Entdeckung des Elektronenspins nur bestimmte Spektren verstehen. Dies wurde als 'normaler' Zeeman-Effekt bezeichnet. Er liefert immer drei Linien. Der 'anomale' Zeeman-Effekt liefert ein komplizierteres Spektrum, da die relative Orientierung von Spin und Bahndrehimpuls einen zusätzlichen Freiheitsgrad liefert. Diese führt auch zum *Landé g-Faktor*, der eine Art effektives magnetisches Moment beschreibt.

Dieses Kapitel folgt Harris, 2013 mit großen Anteilen von Demtröder, 2016.

Drehimpuls und magnetisches Moment

Bei der Einführung des Spins hatten wir bereits kurz den Zusammenhang mit dem magnetischen Moment erwähnt. Auf dieses wirkt schließlich die Kraft im Stern-Gerlach-Experiment. Die genauere Diskussion wird hier nachgeholt.

Stellen wir uns zunächst ein Elektron auf einer klassischen Kreisbahn vor. Die Kreisbahn entspricht einem Strom I und definiert auch eine Fläche A . Durch die Flächennormale können wir auch einen Vektor \mathbf{A} definieren, dessen Betrag der Fläche und dessen Richtung der Flächennormalen entspricht.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Damit ist das magnetische Dipolmoment μ der klassischen Elektrodynamik

$$\mu = IA = \frac{-e}{T} \pi r^2 = -\frac{e}{2\pi r/v} \pi r^2 = -\frac{e}{2m} mvr = -\frac{e}{2m} l \quad (8.1)$$

wobei in den Zwischenschritten die Richtung des Vektors weggelassen wurde. Ein klassischer Drehimpuls aufgrund einer Bahnbewegung ist also mit einem magnetischen Dipolmoment verbunden. Die Proportionalitätskonstante zwischen dem magnetischen Moment und dem Drehimpuls wird *gyromagnetisches Verhältnis* γ genannt

$$\gamma = \frac{|\mu|}{|l|} = g \frac{e}{2m} = g \frac{\mu_B}{\hbar} \quad . \quad (8.2)$$

Dabei haben wir schon mal den Landé-g-Faktor eingeführt, der hier für den Bahndrehimpuls natürlich $g = 1$ ist, und das *Bohr'sche Magneton*

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \quad . \quad (8.3)$$

In einem äußeren Magnetfeld B führt ein Drehimpuls eine Präzessionsbewegung aus. Es wirkt ein Drehmoment $\tau = \mu \times B$, der immer senkrecht zum Dipolmoment μ und damit auch senkrecht zum Drehimpuls l steht. Das ist genau wie bei einem Kreisel im Gravitationsfeld der Erde. Die Spitze des Drehimpulsvektors beschreibt also eine Kreisbahn senkrecht zu B :

$$\frac{dl}{dt} = -\frac{e}{2m} l \times B \quad . \quad (8.4)$$

Die Frequenz der Kreisbewegung nennt man *Lamor-Frequenz*¹

$$\omega_{\text{Lamor}} = \gamma |B| \quad . \quad (8.5)$$

¹ nach Joseph Larmor, irischer Physiker und Mathematiker, 1857–1942

Einstein-de Haas-Experiment

Bei der Einführung des Elektronenspins habe ich bisher nur behauptet, dass dieser auch mit einem Drehimpuls verbunden ist. Das Einstein-de Haas-Experiment beweist, dass der Drehimpuls des Elektronenspins tatsächlich existiert.

Ein Eisenzylinder bekannter Größe und Masse (m, R, V) ist an einem Torsionspendel der Federkonstante k aufgehängt. Der Zylinder hängt in einer Spule, mit der ein äußeres Magnetfeld (anti)parallel zum Zylinder erzeugt werden kann. Zunächst wird die statische Sättigungsmagnetisierung M_+ und M_- für beide Feldrichtungen gemessen. In der dynamischen Messung wird das Drehmoment aus der Umkehrung der Drehimpulse gemessen. Der Zylinder dreht sich und ein Lichtzeiger ermöglicht die Bestimmung der maximalen Auslenkung ϕ . In der Praxis ist der Effekt so klein, dass ϕ nicht direkt gemessen werden kann, sondern eine getriebene Oszillation auf der Resonanz des Pendels verwendet wird. Dies wird hier vernachlässigt.

Durch die Umkehrung des Magnetfeldes ändert sich die z-Komponente des Drehimpulses von l_z zu $-l_z$. Die Änderung des Zylinder-Drehimpulses ist also

$$\Delta L = 2Nl_z \quad (8.6)$$

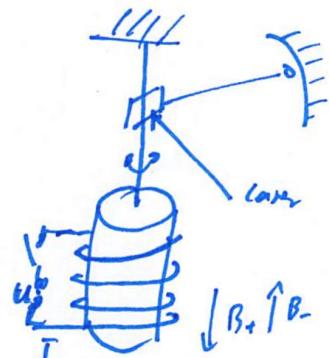


Abbildung 8.1: Einstein-de Haas-Experiment

mit der Anzahl N der Atome im Zylinder. Aus der Energieerhaltung (Federpotential gleich kinetische Energie in der Drehbewegung) ergibt sich eine Beziehung zwischen ϕ und ΔL .

$$\frac{\Delta L^2}{2(mR^2/2)} = \frac{k\phi^2}{2} . \quad (8.7)$$

Die Änderung des magnetischen Moments des Zylinders μ_{Zyl} ist

$$\Delta\mu_{\text{Zyl}} = V|M_+ - M_-| = 2N\mu_z \quad (8.8)$$

mit μ_z der z-Komponente des atomaren magnetischen Moments. Das gyromagnetische Verhältnis ist

$$\frac{\Delta\mu_{\text{Zyl}}}{\Delta L} = \frac{|\mu_z|}{|l_z|} = \gamma = g \frac{\mu_B}{\hbar} . \quad (8.9)$$

Das Einstein-de Haas-Experiment bestimmt also den Landé g-Faktor. Bei Eisen tragen die Bahndrehimpulse der Elektronen nur wenig zum Magnetismus bei, da die 6 Valenz-Elektronen in der 3d-Schale beinahe alle 7 m_l -Werte besetzen. Der Magnetismus wird hauptsächlich durch die Elektronenspins verursacht. Die Bewegung des Zylinders demonstriert also, dass der Elektronenspin tatsächlich mit einem Drehimpuls verbunden ist!

Im Experiment findet man $g \approx 2$, also doppelt so groß wie beim Bahndrehimpuls. Klassischerweise hätte man $g = 1$ wie für den Bahndrehimpuls erwartet. Die relativistische Erweiterung der Quantenmechanik (Dirac-Gleichung) liefert $g = 2$. Erst die Quantenelektrodynamik liefert $g = 2,002319 \dots$. Dieser Wert ist mit 13 Nachkommastellen extrem genau bekannt und stimmt mit der Theorie überein.

Normaler Zeeman-Effekt

Bei den quantenmechanischen Drehimpulsen hatten wir immer eine ausgewählte Richtung definiert, die z-Richtung, entlang der die Komponente m_L des Drehimpulses L zusammen mit seiner Länge L angegeben werden kann. Diese Richtung war bisher beliebig. Wenn ein äußeres Magnetfeld angelegt wird, dann definiert dieses Magnetfeld die Richtung. Um mit unseren Bezeichnungen konsistent zu bleiben, legen wir das Magnetfeld immer in z-Richtung an. Die Energie der magnetischen Momente in diesem Magnetfeld ist dann ein zusätzlicher Beitrag in der Energiehierarchie. Wir diskutieren zunächst den einfachen Grenzfall, dass diese Energie viel kleiner ist als alle anderen Energien, also kleiner als die Coulomb-Abstoßung der Elektronen und kleiner als die der Spin-Bahn-Kopplung. Danach betrachten wir kurz den anderen Extremfall.

Die Energie eines magnetischen Moments μ im Magnetfeld B ist $E = -\mu \cdot B$. Da ein Drehimpuls in der Quantenmechanik nur diskrete Orientierungen relativ zur Vorzugsrichtung einnehmen kann, gilt dies auch für das magnetische Moment. Dies führt dazu, dass alle Zustände entsprechend der Orientierungsmöglichkeiten weiter aufspalten. Dieser Einfluss des Magnetfeldes wird als *Zeeman-Effekt* bezeichnet.

Wir beginnen mit dem 'normalen' Zeeman-Effekt. Aus heutiger Sicht ist das eher ein Spezialfall. Historisch gesehen war er aber derjenige, den man

gut verstehen konnte. Hier spielt der Spin der Elektronen keine Rolle. Dies ist immer dann der Fall, wenn der atomare Zustand die Quantenzahl $S = 0$ hat. Wie wir wissen, kommt das manchmal vor, aber es ist nicht der Normalfall.

Sei also $S = 0$. Damit ist das magnetische Moment nur noch durch L gegeben und $\mu = -L\mu_B/\hbar$ bzw. $\mu_z = -\mu_B m_L$. Die Energieänderung ΔE ist

$$\Delta E = -\mu \cdot B = -\mu_z B = \mu_B m_L B . \quad (8.10)$$

Jeder Zustand spaltet also in $2L + 1$ Niveaus auf, die voneinander dem Abstand $\mu_B B$ haben.

Hier kommt die Auswahlregel $\Delta m_J = 0, \pm 1$ aus dem letzten Kapitel zum Tragen. Es gibt zwei Möglichkeiten: Alle anderen Quantenzahlen können gleich bleiben und es gibt nur einen Übergang $\Delta m_J = \pm 1$ zum nächsten benachbarten Zeeman-Niveau. Dazu benötigt man eine elektromagnetische Welle mit der Frequenz $\hbar\omega = \mu_B B$. Bei einem Feld von $B = 1$ mT entspricht dies einer Frequenz von etwa 10 MHz. Dies ist die Grundlage aller Spinspektroskopie-techniken, wie der Kernspinresonanz (NMR) und verwandter bildgebender Verfahren (MRI). Die zweite Möglichkeit ist, dass sich auch andere Quantenzahlen ändern. Dies sind dann optische Übergänge, die spektral um eben diese ca. 10 MHz aufspalten. Die Anzahl der Linien ergibt sich aus den möglichen Werten von m_J in den beiden beteiligten Zuständen und den Auswahlregeln.

In beiden Fällen spielt auch der Zusammenhang zwischen $\Delta m_J = 0, \pm 1$ und der Polarisation des Photons eine Rolle, wie wir im letzten Kapitel gesehen haben. Die Übergänge zeigen in der Emission bzw. erfordern in der Absorption eine entsprechende zirkulare oder lineare Polarisation.

Nebenbemerkung Die Feinstrukturauflösung aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung kann als (normaler) Zeeman-Effekt des Elektronenspins im Magnetfeld des Kerns verstanden werden. Dies führt zum gleichen Ergebnis.

Beispiel: Cadmium

Cadmium hat die Elektronenkonfiguration $[Kr]4d^{10} 5s^2$. Dies ist ein 1S_0 -Zustand. Wir betrachten hier den Übergang ($\lambda \approx 643.8$ nm) zwischen den beiden angeregten Zuständen 1D_2 und 1P_1 . Dabei ändert sich nur die Wellenfunktion des Leuchtelektrons von 5d nach 5p. Alle beteiligten Zustände sind Singulett-Zustände mit $S = 0$, der Spin spielt keine Rolle und es tritt der Normale Zeeman-Effekt auf. Beide Zustände spalten sich im Magnetfeld in $2J + 1$ Zeeman-Niveaus auf, also in 5 bzw. 3 Niveaus. Alle Abstände sind gleich $\Delta E = \mu_B B$. Aufgrund der Auswahlregel $\Delta m_J = 0, \pm 1$ gibt es im Spektrum nur drei Linien mit jeweils gleichem Δm_J .

Anomaler Zeeman-Effekt

Nun kommen wir zum 'anomalen' Zeeman-Effekt. Bevor der Elektronenspin entdeckt und verstanden wurde, waren die Spektren vieler Atome im Magnetfeld unverständlich. Die Anzahl der Linien war nicht gleich drei, wie man es

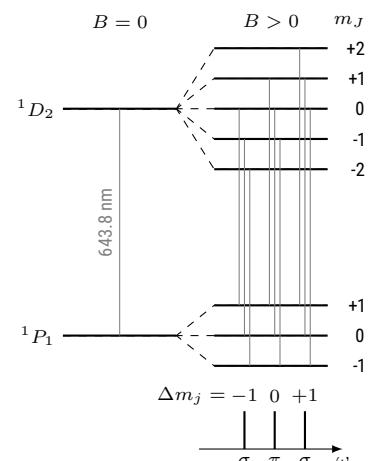


Abbildung 8.2: Normaler Zeeman-Effekt in Cd.

beim normalen Zeeman-Effekt erwarten würde. Deshalb nannte man das damals 'anomali'. Aus heutiger Sicht ist das nicht mehr ungewöhnlich, sondern nur noch eine kleine Rechenhürde.

Wenn also $S \neq 0$ ist, dann ist die Beziehung zwischen Drehimpuls und magnetischem Moment relevant:

$$\mu_L = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \quad \text{und} \quad \mu_S = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \quad (8.11)$$

mit $g_l = 1$ und $g_s \approx 2$. Das gesamte Magnetische Moment ist die Summe

$$\mu_J = \mu_L + \mu_S = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \quad . \quad (8.12)$$

Wenn $g_s = g_l$ wäre, dann wäre μ_J proportional zu \mathbf{J} und insbesondere genau entgegengesetzt zu \mathbf{J} . Dies ist nicht der Fall, und dies ist der Grund für die folgende Rechnung.

Nehmen wir zunächst an, dass es kein äußeres Magnetfeld \mathbf{B} gibt. Dann sind die Längen S , L und J zeitlich konstant und die z-Komponente m_J , nicht aber m_S und m_L . Das bedeutet, dass die Spitze von \mathbf{S} eine Kreisbahn in einer Ebene senkrecht zu \mathbf{J} beschreibt. Da das magnetische Moment die oben genannte Summe aus \mathbf{S} und \mathbf{L} enthält, beschreibt die Spitze von μ_J ebenfalls eine Kreisbahn um die durch \mathbf{J} definierte Achse.

Relevant ist dann nur der Mittelwert von μ_J projiziert auf die durch \mathbf{J} definierte Achse. Diese Länge nennen wir $(\mu_J)_J$ und berechnen sie wie folgt

$$(\mu_J)_J = \frac{\mu_J \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \left(\frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} + g_s \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right) \quad . \quad (8.13)$$

Wie bei der Spin-Bahn-Kopplung stellen wir Terme der Form $\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}$ bzw. $\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}$ dar, z.B.

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} = \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)] \quad . \quad (8.14)$$

Wenn wir diesen Term und den äquivalenten für $\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}$ oben einsetzen, dann erhalten wir (mit $g_s = 2$)

$$(\mu_J)_J = -\mu_B \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}} \quad (8.15)$$

$$= -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} |\mathbf{j}| \quad (8.16)$$

mit dem Landé-g-Faktor g_J

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad . \quad (8.17)$$

Dieser etwas merkwürdige Landé g-Faktor g_J erspart uns also von nun an die Mittelung über das präzidierende magnetische Moment μ_J . Je nach relativer Länge von S , L und J ist also der Zusammenhang zwischen Drehimpuls \mathbf{J} und magnetischem Moment μ_J unterschiedlich und wird durch diesen g-Faktor beschrieben. Er enthält natürlich auch die Sonderfälle, z.B. wenn $S = 0$ ist, dann ist $g_J = g_l = 1$.

Nun nehmen wir das äußere Magnetfeld \mathbf{B} hinzu. Wir nehmen an, dass es schwächer ist als das Magnetfeld des Kerns, das zur Spin-Bahn-Kopplung führt. Die Energie der momenten im äußeren Feld \mathbf{B} ist daher

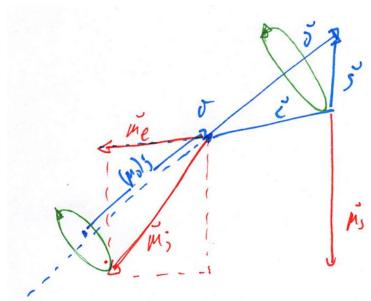


Abbildung 8.3: Der Vektor μ_J präzidiert um \mathbf{J} , weil m_s und m_J keine guten Quantenzahlen mehr sind und $g_l \neq g_s$.

die niedrigste in der Energiehierarchie. Daher koppeln zunächst alle Spins zu S und alle Bahndrehimpulse zu L . Dann richten sich die Spins im Magnetfeld des Kerns aus und die Situation wird durch einen Gesamtdrehimpuls J beschrieben. Das mit J verbundene magnetische Moment orientiert sich schließlich im äußeren Magnetfeld B . Dadurch spalten sich die Zustände auf

$$\Delta E = -\mu_J \cdot B = -(\mu_J)_z B = \mu_B m_J g_J B \quad . \quad (8.18)$$

Jeder Zustand spaltet sich also in $2J + 1$ äquidistante Zeeman-Niveaus auf. Da der Landé g-Faktor g_J von den Quantenzahlen S , L und J abhängt, variiert er zwischen den Zuständen. Verschiedene Zustände spalten also unterschiedlich stark auf. Das ist der entscheidende Unterschied zum normalen Zeeman-Effekt. Die Folge ist, dass nicht mehr alle Übergänge mit gleichem Δm_J bei gleicher Energie liegen. Sehr oft gibt es mehr als 3 Zeeman-Linien.

Beispiel: Natrium

Abbildung 8.4 zeigt die Zeeman-Aufspaltungen der beiden Natrium-D-Linien. Der gemeinsame Grundzustand $^2S_{1/2}$ hat $g_J = 2$ und spaltet in zwei Linien auf, die bei $\pm m_J g_J = \pm 1$ mal $\mu_B B$ liegen. Die D1-Linie kommt von $^2P_{1/2}$ mit $g_J = 2/3$. Auch dieser Zustand spaltet in zwei Zustände, aber $m_J g_J$ ist jetzt $\pm 1/3$, viel kleiner. Insgesamt gibt es 4 Linien, weil alle Kombinationen erlaubt sind.

Die D2-Linie stammt aus dem Zustand $^2P_{3/2}$ mit $g_J = 4/3$. Der Zustand spaltet in 4 Niveaus auf, die voneinander $4/3$ mal $\mu_B B$ entfernt sind. Die Δm_J Auswahlregel verbietet den beiden extremen Zuständen $m_J = \pm 3/2$ einen Übergang zum 'gegenüberliegenden' $m_J = \mp 1/2$ des Grundzustandes, so dass es insgesamt nur $2 \times 3 = 6$ Linien gibt.

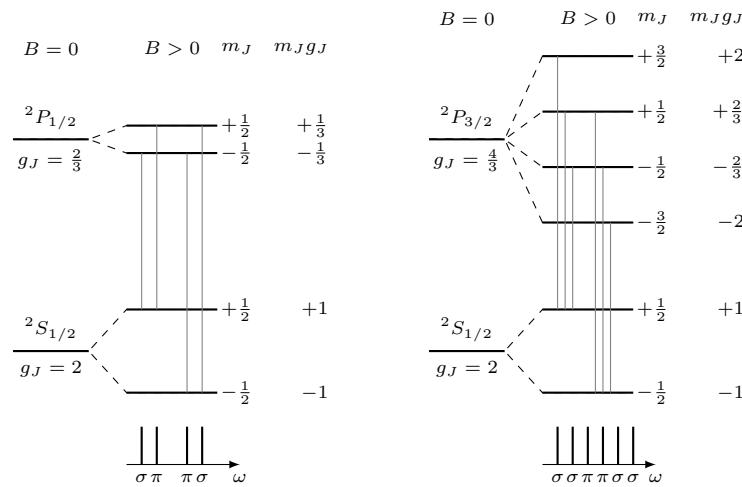


Abbildung 8.4: Anomaler Zeeman-Effekt der beiden Natrium-D-Linien. Der Abstand der Ausgangszustände ist nicht maßstabsgetreu. Ebenso ändert sich die Skalierung der beiden skizzierten Spektren.

Paschen-Back-Effekt

So wie die JJ-Kopplung das Gegenteil der LS-Kopplung ist, ist der Paschen-Back-Effekt das Gegenteil des Zeeman-Effekts. Es geht immer um die Hierarchie der Energien. Bei der LS-Kopplung ist der Spin-Bahn-Beitrag am kleinsten, bei der JJ-Kopplung am größten. Für den Zeeman-Effekt haben wir

angenommen, dass die Energie des mit dem Gesamtdrehimpuls verbundenen magnetischen Momentes im äußeren Magnetfeld kleiner ist als alle anderen Energien, so dass die Spin-Bahn-Kopplung unberührt bleibt. Bei wirklich sehr hohen Magnetfeldern ist aber bereits die Energie eines einzelnen Elektronenspins² und eines einzelnen Bahndrehimpulses im äußeren Magnetfeld höher als alle anderen Energien. Dann ist $\mu_s \cdot B$ bzw. $\mu_l \cdot B$ der dominierende Beitrag. Die Einzelspins präzedieren im Magnetfeld, die Kopplung spielt keine Rolle. Die Zustände sind also bei

$$\Delta E = (g_l m_l + g_s m_s) \mu_B B \quad (8.19)$$

mit $g_l = 1$ und $g_s \approx 2$. Hier sind also m_s und m_l 'gute' Quantenzahlen und J, m_J spielen keine Rolle mehr, weil die Kopplungsenergie zu klein ist.

² bzw. des zugehörigen magnetischen Momentes

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Literatur

Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).

Harris, Randy (2013). *Moderne Physik*. Pearson. [↗](#).

Kapitel 9

Chemische Bindung in Molekülen

Markus Lippitz
13. Dezember 2024

Überblick

In diesem Kapitel diskutieren wir, wie es dazu kommt, dass sich Atome zu Molekülen verbinden. Dieser Effekt kann auf verschiedene Arten erklärt werden. Ein einfaches Modell sind zwei benachbarte Potentialöpfe. In diesem Modell sind bereits viele Aspekte enthalten, die wir auch in Molekülen wiederfinden. Anschließend werden die in der Chemie gebräuchlichen Begriffe der σ - und π -Bindung eingeführt.

Wir diskutieren die Quantenmechanik der Bindung am Beispiel des H_2^+ -Moleküls, das aus zwei Protonen und einem Elektron besteht, also das einfachste aller Moleküle ist. Wir verwenden das Variationsprinzip der Quantenmechanik, um die Wellenfunktionen mit der niedrigsten Energie zu finden. Auf diese Weise können wir das Bindungspotential berechnen. Wir finden, dass das Austauschintegral entscheidend dafür ist, dass die Energie im gebundenen Zustand niedriger ist als im ungebundenen Zustand. Für diese Austauschwechselwirkung gibt es keine klassische Entsprechung. Die Bindung ist somit ein rein quantenmechanischer Effekt.

Modell: zwei Potentialöpfe

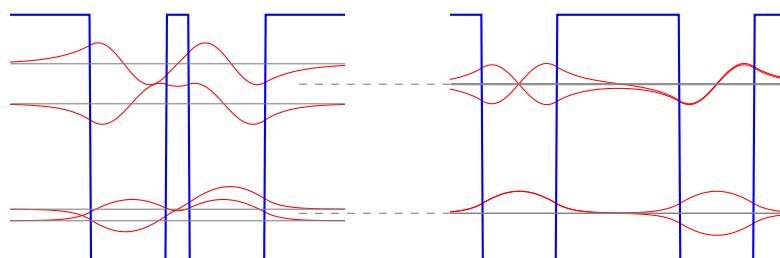


Abbildung 9.1: Zwei Potentialöpfe und die Wellenfunktionen mit den niedrigsten vier Energien. Links: kleiner Abstand, ein Molekül bildet sich. rechts: großer Abstand, die Atome bleiben ungetrennt.

Beginnen wir mit einem einfachen Modell, das aber schon sehr viele Eigenschaften eines Moleküls erklären kann. Wir modellieren ein einzelnes Atom durch einen Potentialtopf von endlicher Tiefe. Wir nehmen also nicht an, dass die Wände unendlich hoch sind. Dadurch kann das Elektron ein

wenig in den klassisch verbotenen Bereich eindringen. Bringt man nun ein zweites Atom in Form eines zweiten Potentialtopfs in die Nähe, so findet man Wellenfunktionen, die sich über beide Töpfe erstrecken. Dies ist zunächst eine rein mathematische Lösung. Betrachten wir zunächst den Fall sehr großer Abstände. Immer zwei Wellenfunktionen haben (fast) die gleiche Energie. Diese beiden Wellenfunktionen können linear so kombiniert werden, dass die Auftrittswahrscheinlichkeit in einem der beiden Töpfe gleich Null ist. In diesem Fall sind die Töpfe voneinander unabhängig.

Wenn der Abstand zwischen den Töpfen kleiner wird, passiert zweierlei: Die Entartung der Energien wird aufgehoben. In jedem Paar von Wellenfunktionen gibt es eine, die eine niedrigere Energie als die ungekoppelte atomare Eigenenergie hat. Dies ist die räumlich symmetrische Wellenfunktion, die einen Bauch in der Mitte zwischen den beiden Töpfen hat und die in jedem Topf das gleiche Vorzeichen hat. Die zweite Wellenfunktion des Paares liegt energetisch höher als die atomare Eigenenergie. Diese anti-symmetrische Wellenfunktion hat verschiedenes Vorzeichen in beiden Töpfen und einen Knoten in der Mitte. Die neuen Wellenfunktionen sind nun von einer Form, die auch nach der Linienkombination in beiden Töpfen immer eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat. Die beiden Atome sind gekoppelt. Das Elektron gehört zu beiden Atomen. Damit dies geschieht, muss der Abstand zwischen den Atomen im Bereich der Abfalllänge der Wellenfunktion im klassisch verbotenen Bereich liegen. Das Elektron muss zum anderen Atom tunneln können.

Diese Kopplung führt manchmal zu einer Verringerung der Energie. Dies hängt davon ab, wie viele Elektronen in den Topf eingebracht werden müssen. Wenn wir annehmen, dass unser Topf ein Wasserstoffatom mit einem Elektron pro Atom darstellt, dann können wir diese zwei Elektronen in die Ortswellenfunktion mit der niedrigsten Energie einbauen, indem wir den Spin unterschiedlich einstellen, um das Pauli-Prinzip zu erfüllen. Diese Wellenfunktion hat eine geringere Energie als die ungekoppelten Atome. Die Gesamtenergie wird also reduziert, es entsteht eine Bindung, das H_2 -Molekül.

Wenn wir aber beispielsweise von Helium ausgehen, müssen wir insgesamt 4 Elektronen unterbringen. Dazu benötigen wir die beiden untersten Wellenfunktionen. Die eine ist energetisch abgesenkt, die andere angehoben. In Summe gewinnt man durch die Kopplung nichts. Es gibt also kein Heliummolekül He_2 .

Vorschau: In einem System mit mehr als zwei Töpfen, z.B. N , findet man immer Gruppen von N Wellenfunktionen, die gleichmäßig um die alten atomaren Wellenfunktionen herum aufgespalten sind. Im Festkörper mit $N \approx 10^{23}$ bilden sich so *Bänder* in der Energie (und Lücken dazwischen). Dies ist das Modell der *tight binding model*.

Orbital oder Wellenfunktion?

Wir besprechen hier Systeme, die aus vielen Elektronen bestehen. Die Quantenmechanik und Atomphysik konzentrierte sich jedoch auf das Wasserstoff-Atom mit nur einem Elektron. Wir müssen daher vorsichtig mit der Nomenklatur sein. Die (Gesamt-)Wellenfunktion eines Systems aus n Elektronen ist

im allgemeinen Fall $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$, wobei die \mathbf{r}_i die Position des Elektrons i bezeichnen. In dieser Allgemeinheit hängt alles miteinander zusammen und ist viel zu komplex. Wir machen daher immer die Annahme, dass sich die Gesamt-Wellenfunktion als Produkt von Orbitalen ϕ_i schreiben lässt

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \quad (9.1)$$

Die Orbitale hängen also nur von der Position 'ihres' Elektrons ab, nicht von all den anderen Elektronen. Im Fall des Wasserstoff-Atoms mit nur einem Elektron gehen die beiden Begriffe ineinander über. Diese Aufteilung funktioniert immer, wenn die einzelnen Elektronen nicht miteinander wechselwirken, aber genau das ist der Fall. Diese Näherung versucht also, durch geschickte Wahl der ϕ_i diese Wechselwirkung vorweg zu nehmen. Es geht also darum, 'gute' ϕ_i zu finden.

σ und π -Bindung

In der Valenzbindungstheorie entstehen Bindungen wie im obigen Topf-Modell durch das Paaren von zwei Elektronen. Zwei Kerne teilen sich also zwei Elektronen, die nicht mehr einem einzelnen Kern zugeordnet sind. Der Spin der beteiligten Elektronen muss anti-symmetrisch gegen Vertauschung sein, da die Ortswellenfunktion ja identisch ist, und das Pauli-Prinzip eine insgesamt anti-symmetrische Wellenfunktion verlangt. Molekülorbitale entstehen aus den ursprünglichen atomaren Wellenfunktionen. Die Form des neuen Orbitals übernimmt Eigenschaften der ursprünglichen Wellenfunktion. Dies ist in Abbildung 9.2 skizziert.

Waren die Elektronen ursprünglich im 1s Zustand, so ergibt sich ein Orbital, das in erster Näherung die Summe der beiden 1s Zustände ist. Schaut man entlang der Bindungssachse des Moleküls, so ist die Projektion identisch mit der Projektion eines s-Orbitals (genauer: das Elektron in diese Orbital hat den Bahndrehimpuls $l = 0$). Diese Art der Bindung wird daher als σ -Bindung bezeichnet. Je nach Vorzeichen der Linearkombination kann das Molekülorbital gerade (g) oder ungerade (u) sein. Das anti-symmetrische ungerade Orbital ist (wie im Topf-Modell) energetisch höher als das ungekoppelte Orbital. Diese Orbitale werden *anti-bindend* genannt und mit einem Sternchen gekennzeichnet.

Atomare p-Zustände können auf zwei Arten zu Molekülorbitalen kombiniert werden: Nennen wir die Bindungssachse des Moleküls z , dann bilden p_x oder p_y Orbitale eine π -Bindung: In der Projektion sieht das Molekülorbital wie ein p-Zustand aus (genauer: das Elektron hat $l = 1$). Zwei p_z -Orbitale dagegen sehen in der Projektion wie eine s-Wellenfunktion aus. Es handelt sich also ebenfalls um eine σ -Bindung. Man unterscheidet wieder gerade und ungerade sowie bindend und antibindend.

Als Beispiel betrachten wir das Molekül N_2 . Die Elektronenkonfiguration von Stickstoff ist $[He]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Wir nehmen die z-Achse als Verbindungsachse zwischen den Kernen. Durch die Paarung der beiden p_z -Elektronen entsteht eine σ -Bindung. Aus den p_x - und p_y -Elektronenpaaren entstehen zwei weitere π -Bindungen.

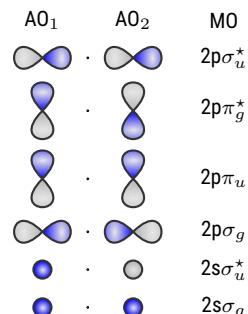


Abbildung 9.2: Molekülorbitale, die hier aus atomaren 2s oder 2p-Orbitalen aufgebaut sind. Die Farbe kodiert das Vorzeichen der Wellenfunktion. Die Symmetrie g oder u ergibt sich aus der Punktspiegelung an der Mitte des Moleküls, hier durch den kleinen Punkt markiert.

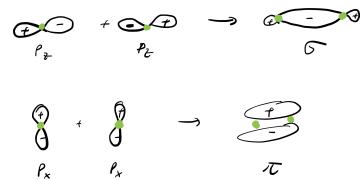


Abbildung 9.3: Atomare p-Orbitale können zu σ - und π -Bindungen kombinieren.

Bindungstypen: kovalent, polar, ionisch

Die Bindung im Molekül kann durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beteiligten Elektronen beschrieben werden. Hat das Molekül die Form X_2 , besteht also aus zwei identischen Atomen, so ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit erwartungsgemäß symmetrisch. Wir werden diesen Fall der kovalenten Bindung weiter unten am Beispiel von H_2^+ genauer betrachten. Besteht das Molekül aus zwei verschiedenen Atomen, z.B. HCl, so sind die Elektronen asymmetrisch zwischen den Atomen verteilt, wobei der Schwerpunkt in unserem Fall deutlich näher beim Chlor liegt. Die Bindung ist also polar. Dies kann so weit gehen, dass ein Elektron vollständig auf das andere Atom übergeht. Ein Beispiel ist CsF. Cäsium gibt das Elektron ab, Fluor nimmt es auf. Es handelt sich um eine ionische Bindung zwischen den Ionen Cs^+ und F^- . Im Allgemeinen ist eine Bindung in Molekülen weder rein kovalent noch rein ionisch.

Hybridisierung von Kohlenstoff-Orbitalen

Insbesondere in der organischen Chemie der Kohlenwasserstoffe spielt die Hybridisierung der Kohlenstoff-Orbitale eine wichtige Rolle. Im Kohlenstoff-Atom besteht nur ein geringer Energieunterschied zwischen der energetisch niedrigsten Elektronenkonfiguration $[He]2s^22p_x^12p_y^12p_z^0$ und der nächst höheren $[He]2s^12p_x^12p_y^12p_z^1$. Dies bedeutet, dass der Energieunterschied zwischen dem 2s und dem 2p-Orbital in Kohlenstoff sehr gering ist, und insbesondere ist der Energiegewinn durch die Bindung sehr oft größer als dieser Unterschied. Es ist daher oft energetisch günstiger, die Bindung ausgehend von einer Linearkombination von 2s und 2p-Orbitalen zu betrachten. Dies nennt man *Hybridisierung* der Orbitale. Wenn ein s-Orbital und drei p-Orbitale beteiligt sind, dann wird dies als sp^3 -Hybridisierung bezeichnet. Ohne Hybridisierung könnte Kohlenstoff nur zwei Bindungen eingehen (mit den p_x und p_y -Orbitalen), nach sp^3 -Hybridisierung vier, so dass die Gesamtenergie stärker abgesenkt werden kann.¹

Die neuen Hybrid-Orbitale $h_{1..4}$ sind so gewählt, dass $\langle h_i | h_j \rangle = \delta_{ij}$, also

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z \quad (9.2)$$

$$h_2 = s + p_x - p_y - p_z \quad (9.3)$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z \quad (9.4)$$

$$h_4 = s - p_x - p_y + p_z \quad . \quad (9.5)$$

Diese Orbitale entstehen also durch Interferenz der ursprünglichen Orbitale und haben eine Ladungsverteilung, deren Keulen einen Tetraeder aufspannen. Der Bindungswinkel ist $\arccos(-\frac{1}{3}) = 109.5^\circ$. Methan (CH_4) ist daher tetraederförmig.

Analog gibt es auch die sp^2 und die sp -Hybridisierung. Die sp^2 -Hybridisierung findet man beispielsweise in Ethen (C_2H_4). Die drei sp^2 -Orbitale jedes Kohlenstoff-Atoms sind an der σ -Bindung der beiden Wasserstoff-Atome beteiligt und σ -Bindung zwischen den beiden Kohlenstoff-Atomen. Die zweite C-C Bindung ist eine 'gewöhnliche' π -Bindung zwischen den verbleibenden, nicht hybridisierten p-Orbitalen, die senkrecht auf die durch die sp^2 -Orbitale

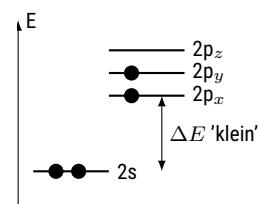


Abbildung 9.4: Elektronische Niveaus bei der Hybridisierung von Kohlenstoff.

¹ Auch ist die Idee eines s- oder p-Orbitals ein Ein-Elektron-Konzept, das in Mehrelektronen-Atomen durch die anderen Elektronen gestört wird.

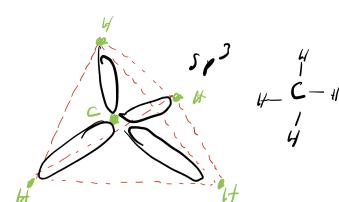


Abbildung 9.5: sp^3 -Hybridisierung in CH_4 .

gebildete Ebene stehen. Dadurch ergeben sich die Winkel in der HCH bzw. HCC-Bindung zu circa 120° . Ein Beispiel für die sp-Hybridisierung ist Ethin (C_2H_2 , $HC\equiv CH$).

Die kovalente Bindung im Wasserstoff-Molekül-Ion H_2^+

Nun betrachten wir den allereinfachsten Fall, das Wasserstoff-Molekül-Ion H_2^+ , etwas genauer im Formalismus der Quantenmechanik. Es gibt also nur ein Elektron, was das Problem der Elektron-Elektron-Wechselwirkung umgeht.

Born-Oppenheimer Näherung

Atomkerne sind viel schwerer als Elektronen. In der Born-Oppenheimer Näherung betrachten wir die Kerne als stillstehend. Die Elektronen bewegen sich im stationären elektrischen Feld der Kerne. Diese Näherung wird quasi immer gemacht, so dass eigentlich nur erwähnt wird, wenn sie *nicht* eingesetzt wird. Formal bedeutet dies, dass die Wellenfunktion des Moleküls geschrieben werden kann als Produkt der Wellenfunktion aller Elektronen und der Wellenfunktion aller Kerne, also

$$\Psi_{\text{Molekül}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \approx \Psi_{\text{Elektronen}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \Psi_{\text{Kerne}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \quad (9.6)$$

wobei \mathbf{r}_i Elektronenkoordinaten sind und \mathbf{R}_i Kernkoordinaten.

Wir lösen also die Schrödinger-Gleichung für freie Elektronen-Koordinaten, aber die Kern-Koordinaten werden als fix angenommen. Das *Bindungspotential* stellt die Gesamtenergie des Systems dar, wenn für jeden Punkt der Kurve ein anderer aber jeweils fester Kern-Kern-Abstand angenommen wird. Eine Bindung kommt dann zustande, wenn das Bindungspotential ein Minimum hat. Der Kern-Kern-Abstand ist dann der Bindungsabstand.

Schrödinger-Gleichung und Variationsprinzip

Wir benutzen also die Born-Oppenheimer-Näherung. Die Kerne bewegen sich nicht und tragen somit auch nicht zur kinetischen Energie bei. Der Abstand des einzigen Elektrons zu den beiden Kernen sei r_1 und r_2 . Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems ist

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} = \hat{H}_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}, \quad (9.7)$$

wobei \hat{H}_1 der Hamilton-Operator des Wasserstoff-Atoms ist. Die Coulomb-Energie der beiden Kerne untereinander hängt nur vom Kern-Kern-Anstand ab und ist somit eine Konstante, die später zur Gesamtenergie addiert werden wird.

Die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} |\Phi\rangle = E_0 |\Phi\rangle \quad (9.8)$$

ist eine Differentialgleichung und in unserem Fall nicht einfach zu lösen. Hier hilft das Variationsprinzip. Für eine beliebige Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ gilt

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0. \quad (9.9)$$

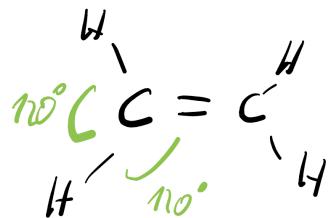


Abbildung 9.6: sp^2 -Hybridisierung in C_2H_4 .

Die Mathematik sagt, dass E minimal wird, wenn $|\Psi\rangle$ die Schrödinger-Gleichung löst. Aber auch wenn $|\Psi\rangle$ keine Lösung der Schrödinger-Gleichung ist, kann man Gl. 9.9 einfach ausrechnen. Wir probieren also verschiedene Test-Funktionen durch und versuchen, die Energie nach Gl. 9.9 zu minimieren. Dadurch nähern wir uns der echten Eigenfunktion immer mehr an, die Lösung der Schrödinger-Gleichung ist. Leider wissen wir nicht, ob wir nicht durch noch bessere Test-Funktionen noch kleinere Werte von E erreichen würde.

Linear combination of atomic orbitals

Wir suchen Molekül-Orbitale $|\Psi\rangle$, die mit \hat{H} die Schrödinger-Gleichung lösen, und kennen bereits die Lösungen für \hat{H}_1 :

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad \text{und} \quad \hat{H}_1 |\phi\rangle = E_1 |\phi\rangle \quad . \quad (9.10)$$

Da die beiden Kerne identisch sind, gibt es solche Lösungen $|\phi_2\rangle$ in der gleichen Form aber zentriert um eine andere Kernposition auch für den zweiten Kern. Linearkombinationen von diesen $|\phi_{1,2}\rangle$ nehmen wir jetzt als Testfunktion $|\Psi\rangle$. Dies nennt man *linear combination of atomic orbitals* (LCAO).

Sei die Testfunktion

$$|\Psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle \quad (9.11)$$

mit normierten $|\phi_i\rangle$ und reell-wertigen Koeffizienten c_i . Damit erhält man

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 \underbrace{\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle}_{=S} \quad (9.12)$$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = c_1^2 \underbrace{\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle}_{=H_{11}} + c_2^2 \underbrace{\langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle}_{=H_{22}} + 2c_1 c_2 \underbrace{\langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle}_{=H_{12}} \quad (9.13)$$

Dabei bezeichnet S das Überlapp-Integral der beiden Wellenfunktionen, und H_{ij} die Matrix-Elemente des Hamilton-Operators. Die Diagonalelemente H_{11} und H_{22} geben die Coulomb-Energie an, die Außendiagonalelemente $H_{12} = H_{21}$ die Austausch-Energie². Man berechnet die Energie (Gl. 9.9), leitet nach den c_i ab und findet die minimale Energie bei (Details in jedem Buch zur Quantenmechanik)

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} \quad , \quad (9.14)$$

wobei wir im letzten Schritt angenommen haben, dass $H_{11} = H_{22}$.

² gleich mehr zu den Namen

Drei Integrale

Überlappintegral S Das Integral S beschreibt den räumlichen Überlapp der beiden Atom-Wellenfunktionen, wenn die einen um Kern 1, die andere um Kern 2 zentriert ist:

$$S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = \int \phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad . \quad (9.15)$$

Dabei bezeichnet \mathbf{r} die Position des Elektrons. Die Wellenfunktion ϕ_i ist um den Kern an Position \mathbf{r}_i zentriert.³ Da die $|\phi\rangle$ normiert sind, liegt der Wert von S zwischen 0 und 1.

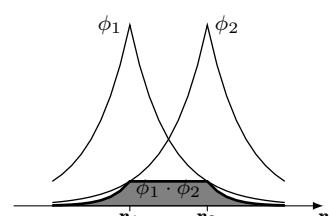


Abbildung 9.7: Skizze Überlappintegral S .

³ Wasserstoff-Wellenfunktionen sind reell-wertig.

Coulomb-Wechselwirkung H_{11} Dieser Term beschreibt die Coulomb-Energie des Elektrons in der atomaren Wellenfunktion ϕ_1 , aber in Gegenwart beider Kerne:

$$H_{11} = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | \hat{H}_1 | \phi_1 \rangle - \langle \phi_1 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} | \phi_1 \rangle \quad (9.16)$$

$$= E_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\phi_1(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r} = E_1 + C \quad . \quad (9.17)$$

Das Ergebnis ist die Eigen-Energie des Elektrons im Wasserstoff-Atom, korrigiert um ein Überlappintegral der Ladungsdichte $|\phi_1(\mathbf{r})|^2$ um den einen Kern im Coulomb-Potential des anderen Kerns. Der Korrekturterm C ist negativ.

Austausch-Wechselwirkung H_{12} Die Austausch-Wechselwirkung ist ein rein quantenmechanischer Effekt.

$$H_{12} = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_1 | \hat{H}_1 | \phi_2 \rangle - \langle \phi_1 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} | \phi_2 \rangle \quad (9.18)$$

$$= E_1 S - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r} = E_1 S + A \quad . \quad (9.19)$$

Die Austausch-Dichte $\phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r})$ ist ähnlich einer Ladungsdichte $|\phi(\mathbf{r})|^2$, nur dass zwei verschiedenen Wellenfunktionen eingehen. Das Elektron wechselt sozusagen zwischen der Zugehörigkeit zu Kern 1 und 2. Der Korrekturterm A ist ebenfalls negativ.

Bindungspotential

Mit diesen Integralen wird die Gesamtenergie

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} = E_1 + \frac{C \pm A}{1 \pm S} \quad . \quad (9.20)$$

Die zugehörigen Molekül-Orbitale sind die symmetrische und die anti-symmetrische Kombination der Atom-Orbitale

$$|\Psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (|\phi_1\rangle \pm |\phi_2\rangle) \quad . \quad (9.21)$$

Zur Berechnung der Bindungsenergie nehmen wir jetzt die nur vom Kern-Kern-Abstand R abhängende Coulomb-Energie der Kerne wieder hinzu.

$$E_{\text{Bindung}} = E_{\text{Molek\"ul}} - E_{\text{Atom}} \quad (9.22)$$

$$= E_1 + \frac{C \pm A}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} - E_1 \quad (9.23)$$

$$= \frac{C \pm A}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} = \frac{C' \pm A'}{1 \pm S} \quad , \quad (9.24)$$

mit der Definition von C' und A' wie in Abbildung 9.10. Numerische Rechnungen zeigen, dass das Überlapp-Integral S keinen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis hat, wir es hier also nicht weiter betrachten müssen.⁴

Das Coulomb-Integral C ist für einen großen Kern-Kern-Abstand R quasi die Energie einer Punkt-Ladung im Potential des anderen Kerns, da die Ausdehnung der Wellenfunktion ϕ_1 vernachlässigt werden kann. Da C negativ

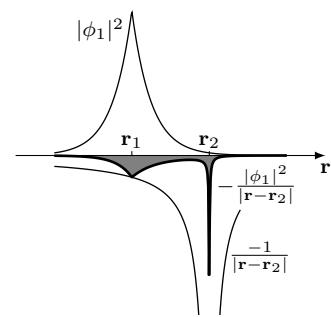


Abbildung 9.8: Skizze Coulomb-Integral C

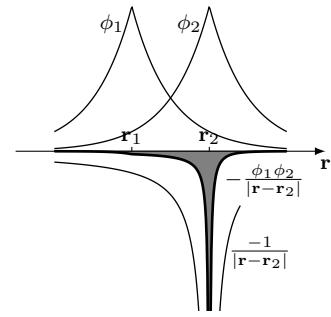


Abbildung 9.9: Skizze Austausch-Integral A .

⁴ Für H_2^+ lassen sich relativ einfache geschlossene Formen für die Integrale angeben, siehe McQuarrie, 2008

ist, geht C' gegen Null. Für kleine Kern–Kern–Abstände R bleibt C negativ und endlich, da die potentielle Energie eines Elektrons im Wasserstoff–Atom endlich ist. Der zweite Summand von C' strebt aber mit $1/R$ gegen positiv unendlich. Die Summe der ersten beiden Terme ist also entweder Null oder positiv, so dass kein lokales Minimum zustande kommt.

Den entschiedenen Beitrag liefert das Austausch–Integral A . Für große R ist das Austausch–Integral und auch A' wieder Null. Für kleine Abstände R ist das Austausch–Integral sehr ähnlich dem Coulomb–Integral und endlich negativ. Dazwischen ist es in einem gewissen Bereich von R negativ genug, dass bei positivem Vorzeichen in Gl. 9.24 die Bindungsenergie negativ wird, eine Bindung also zustande kommt.

Damit ist also Ψ_+ das bindende Orbital. Da es aus Wasserstoff–1s–Orbitalen zusammengesetzt ist, ist es ein σ –Orbital. Ψ_- ist ein anti–bindendes σ^* –Orbital. Die Skizze zeigt die Gesamt–Energie als Funktion des Kern–Kern–Abstands R . Dies wird als *Bindungspotential* bezeichnet. Für das bindende Orbital sind sehr kleine R durch das Pauli–Verbot ausgeschlossen. Der Bindungsabstand R_0 ist der Abstand minimaler Energie. Das Potential kann in seiner Umgebung durch eine harmonisches Parabel–Potential genähert werden. Die Energie $E(R_0)$ bestimmt die Stärke der Bindung, also wieviel Energie aufgebracht werden muss, um die beiden Atome zu trennen. Die nächsten beiden Kapitel zur Spektroskopie von Molekülen beschäftigt sich eigentlich nur mit Methoden, wie die verschiedenen Parameter dieses Bindungspotentials experimentell bestimmt werden können.

Das Austausch–Integral für verschiedene Atom–Orbitale

Wir haben bisher nicht diskutiert, welche Form die Atom–Orbitale $|\phi\rangle$ denn eigentlich haben. Im Wasserstoff–Molekül–Ion H_2^+ werden es sicherlich s–Orbitale sein (was auch bei der Diskussion der Beiträge angenommen wurde). Bei anderen Orbitalen kann es zum Verschwinden des Austausch–Integrals A kommen, und somit keine Bindung geben.

Ein Beispiel ist das Austausch–Integrals zwischen einem s–Orbital und einem p_x –Orbital, wenn z die Kern–Kern–Achse ist. Die beiden Keulen des p_x –Orbitals tragen mit unterschiedlichem Vorzeichen zum Austausch–Integral bei und kompensieren sich so. In diesem Fall wäre A Null. Wenn hingegen ein p_z –Orbital mit einem s–Orbital überlappt, dann verschwindet das Austausch–Integral A nicht.

Anschauliche Argumente für eine chemische Bindung

Kann man anschaulich verstehen, warum das Wasserstoff–Molekül–Ion H_2^+ existiert, also energetisch günstiger ist als ein Wasserstoff–Atom und ein freies Proton? Aus meiner Sicht gibt es zwei bis drei Wege.

Teilchen im Kasten Man kann das Molekül–Orbital Ψ_+ als Kasten für das Elektron sehen, auch wenn die Wände nicht senkrecht und unendlich hoch sind. Die Energie des niedrigsten Zustands in einem eindimensionalen Kasten–Potential ist proportional zu $1/L$, mit der Kastenlänge L . Das Molekül bildet einen größeren Kasten als das Atom, darum sinkt die Energie für

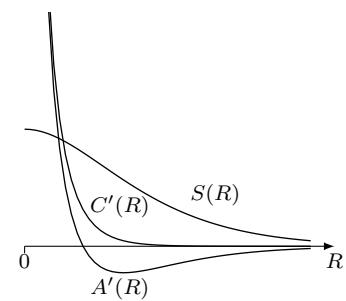


Abbildung 9.10: Abhängigkeit der Integrale vom Kern–Kern–Abstand R . Dargestellt ist $C' = C + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$ bzw. $A' = A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{S}{R}$.

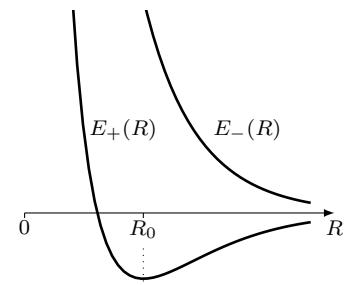


Abbildung 9.11: Skizze des Bindungspotentials $E_{\text{Bindung}, \pm}$ vom Kern–Kern–Abstand R . Das bindende Potential E_+ zeigt ein Minimum bei R_0 , das anti–bindende Potential E_- hat nur ein Minimum im Unendlichen.

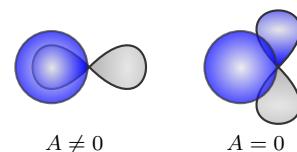


Abbildung 9.12: Je nach Art und Orientierung der beteiligten Orbitale kann das Austausch–Integral A auch verschwinden. Die Farben kodieren das Vorzeichen der Wellenfunktion.

das Elektron und es kommt zur Bindung. Das zeigt schon die Abbildung ganz am Anfang des Kapitels.

Elektronen-Dichte-Verteilung Im symmetrischen Molekülorbital $\Psi_+ \propto \phi_1 + \phi_2$ ergibt sich ein deutlich von Null verschiedener Wert der Elektronendichte $|\Psi_+|^2$ in der Mitte zwischen den beiden Kernen. Diese negative Ladungsdichte schirmt den positiven Kern vom anderen positiven Kern ab. Die Coulomb-Abstoßung der Kerne ist also geringer, als wenn das Elektron in einem s-Orbital um einen Kern alleine wäre. Im Ψ_- -Orbital ist dies nicht mehr der Fall. Hier ist die Elektronen-Dichte zwischen den Kernen geringer, in der Mitte der Strecke sogar exakt Null.

Quantenmechanische Interferenz Die Ladungsdichte in einem Molekülorbital ist $|\phi_1 + \phi_2|^2$, wenn das Orbital aus den beiden Atom-Orbitalen ϕ_1 und ϕ_2 aufgebaut ist. Die Ladungsdichte ist damit *nicht* die Summe der Ladungsdichten der beiden Atom-Orbitale, also nicht $|\phi_1|^2 + |\phi_2|^2$. Quantenmechanische Wellenfunktionen interferieren, werden also addiert bevor das Betrags-Quadrat gebildet wird. Dies ermöglicht Auslöschung (im Fall von Ψ_-) und konstruktive Interferenz (im Fall von Ψ_+), wodurch obiges Elektronendichte-Argument zum Tragen kommt und die chemische Bindung ermöglicht wird.

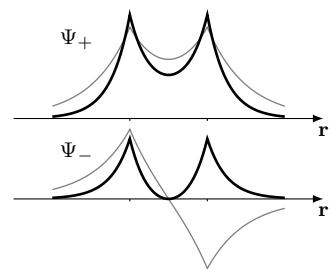


Abbildung 9.13: Wellenfunktion (dünne Linie) und Ladungsdichte (dicke Linie) der bindenden Wellenfunktion Ψ_+ und der anti-bindenden Wellenfunktion Ψ_- .

Anhang: Mehr als zwei Atom-Kerne: Hückel-Näherung

Ähnlich wie H_2^+ kann man auch größere Moleküle behandeln, das verlangt dann aber numerischen Lösungen. Für konjugierte Moleküle liefert die Hückel-Näherung aber gute Ergebnisse. In konjugierten Molekülen wird das mechanische Gerüst durch σ -Bindungen zwischen den Kohlenstoff-Atomen gebildet. Eine Kette von Kohlenstoff-Atomen ist darüber hinaus durch alternierende σ und π -Bindungen verbunden. Die an diesen Bindungen beteiligten Elektronen sind dann über die ganze Kette delokalisiert. Die Hückel-Näherung erlaubt es, diese ausgedehnten π -Orbitale zu berechnen.

Wir betrachten also nur eine Teilmenge aller Atom-Orbitale, nur die π -Orbitale, die auch an der π -Bindung teilnehmen. Wir nehmen an, dass

- die Atom-Orbitale nur mit sich selbst überlappen, also $S_{ij} = \delta_{ij}$
- alle Atome identisch sind, also $H_{ii} = \alpha$
- Austausch nur zwischen benachbarten Orbitalen stattfinden, also $H_{ij} = \beta < 0$ falls Atome i und j benachbart, sonst 0

Analog zu Gleichung 9.14 oben berechnen wir die Eigen-Energie nach dem Variationsprinzip

$$E = \frac{\sum_{i,j} c_i c_j H_{i,j}}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{i,j}} . \quad (9.25)$$

Die minimale Eigen-Energie E ergibt sich, wenn alle partiellen Ableitungen nach den c_i Null sind, oder wenn

$$|\mathbf{H} - E \mathbf{S}| = 0 . \quad (9.26)$$

Da wir $S_{ij} = \delta_{ij}$ angenommen haben, vereinfacht sich dies zu

$$|\mathbf{H} - E \mathbf{1}| = 0 . \quad (9.27)$$

Wir müssen also die Eigenwerte und Eigenvektoren von $H_{i,j}$ bestimmen.

Die Eigenwerte geben die Energie des Zustands an, die Eigenvektoren die dazugehörige Linearkombination der atomaren Orbitale.

Als Beispiel betrachten wir Benzol (C_6H_6). Die 6 Kohlenstoff-Atome sind sp^2 hybridisiert. σ -Bindungen verbinden die Kohlenstoff-Atome untereinander und mit den Wasserstoff-Atomen. Je ein nicht hybridisiertes p-Orbital steht senkrecht auf dem Ring. Diese Orbitale werden in der Hückel-Näherung betrachtet. Die Hamilton-Matrix $H_{i,j}$ hat dann die Form (Nullen weggelassen)

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & & & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & & \\ & \beta & \alpha & \beta & \\ & & \beta & \alpha & \beta \\ & & & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & & & & \beta & \alpha \end{pmatrix} . \quad (9.28)$$

Die β in den Ecken schließen den Ring. Wenn wir $E = \alpha + x\beta$ ansetzen, dann vereinfacht sich die Eigenwert-Gleichung zu

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0 \quad \text{oder} \quad x = \pm 1, \pm 1, \pm 2 . \quad (9.29)$$

Wie man das numerisch macht sehen Sie im Pluto-Skript⁵.

Da wir insgesamt 6 Elektronen in diese Orbitale einfüllen müssen, und jedes Orbital mit 2 Elektronen (spin up und down) besetzen können, sind das Orbital mit $E = \alpha + 2\beta$ und die beiden Orbitale mit $E = \alpha + \beta$ besetzt⁶. Auch diese Orbitale tragen also zur Bindung bei, da sie die Gesamtenergie insgesamt um 8β reduzieren. Wenn man die Eigenfunktionen betrachtet⁷, sieht man, dass das Orbital mit $E = \alpha \pm 2\beta$ über den ganzen Ring delokalisiert ist, die beiden mit $E = \alpha \pm \beta$ über zwei Atome.

Die Hückel-Näherung in der Molekülphysik entspricht der *tight binding* Methode zur Berechnung der Bandstruktur von Elektronen in der Festkörperphysik. In der Festkörperphysik macht man den Übergang von hier $N = 6$ Atomen hin zu $N = 6 \cdot 10^{23}$ Atomen, wodurch dann $6 \cdot 10^{23}$ eng benachbarte Zustände für Elektronen entstehen, die alle durch Wellenfunktionen ähnlich zu Abbildung 9.14 beschrieben sind.

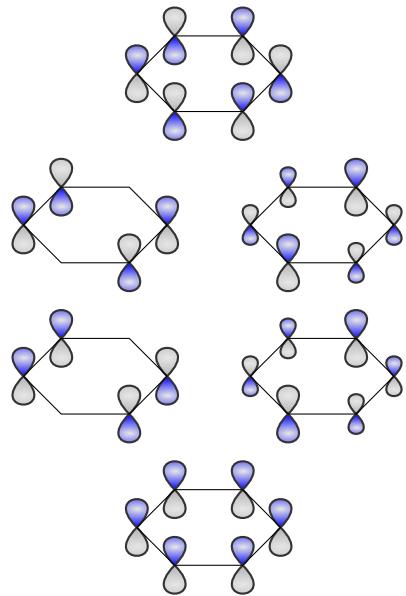


Abbildung 9.14: Molekülorbitale von Benzol in der Hückel-Näherung. Die Farben kodieren das Vorzeichen der Wellenfunktion. Die Anordnung entspricht der Eigen-Energie.

⁵ [download](#) [run on binder](#)

⁶ $\beta < 0$

⁷ Atkins, 2018.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Literatur

Atkins, Peter W. (2018). *Atkins' physical chemistry*. Eleventh edition. Oxford: Oxford University Press.

McQuarrie, Donald A. (2008). *Quantum chemistry*. 2. ed. Sausalito, Calif.: Univ. Science Books, XIII, 690 S.

Kapitel 10

Rotation und Schwingung in Molekülen

Markus Lippitz
20. Dezember 2024

Überblick

In diesem Kapitel behandeln wir die Spektroskopie von Molekülen mit dem Ziel, die Eigenschaften des Bindungspotentials zu bestimmen. Wir beginnen mit einem allgemeinen, spektral sehr breiten Überblick über die spektroskopischen Eigenschaften von Molekülen, die in ihren dielektrischen Eigenschaften zum Ausdruck kommen. Die dielektrische 'Konstante' kann als eine Summe von Lorentz-Oszillatoren dargestellt werden. Jeder Oszillator, jede Resonanz entspricht einem Freiheitsgrad des Moleküls. In diesem Kapitel werden Rotationen und Schwingungen behandelt, im nächsten Kapitel die elektronische Anregung. Elektronische Anregung ist die Anregung, die wir schon bei den Atomen besprochen haben. Aber nur Moleküle, die aus mehr als einem Atom bestehen, können gegeneinander schwingen oder sich drehen.

Der zweite Abschnitt dieses Kapitels befasst sich daher mit den Rotationen der Moleküle und wie sie sich im Spektrum widerspiegeln. Wir werden sehen, dass Rotationen im Modell des starren Rotators zu einer Reihe von äquidistanten Linien mit einer charakteristischen Amplitudenverteilung führen.

Ein schwingendes Molekül zeigt zunächst nur eine Linie im Spektrum. In Kombination mit der Rotation entstehen jedoch weitere Linien, wenn sich bei einem optischen Übergang die Rotationsquantenzahl und die Schwingungsquantenzahl gleichzeitig ändern. Schließlich versuchen wir, die Vielzahl möglicher Schwingungen in mehratomigen Molekülen zu beschreiben.

I Beispiel: Wasser

Das in Abbildung 10.1 gezeigte Spektrum von flüssigem Wasser überdeckt mehr als 6 Größenordnungen im Frequenzbereich und ist mit einem einzigen Gerät nicht messbar. Die niedrigsten Frequenzen liegen im Bereich von Mikrowellen, benutzt also Techniken aus dem Radio- und Radar-Bereich. Der mittlere Frequenzbereich ist infrarotes Licht, der hohe sichtbares bis ultraviolettes Licht. Wir werden die verschiedenen spektroskopischen Methoden in diesem und dem nächsten Kapitel besprechen.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

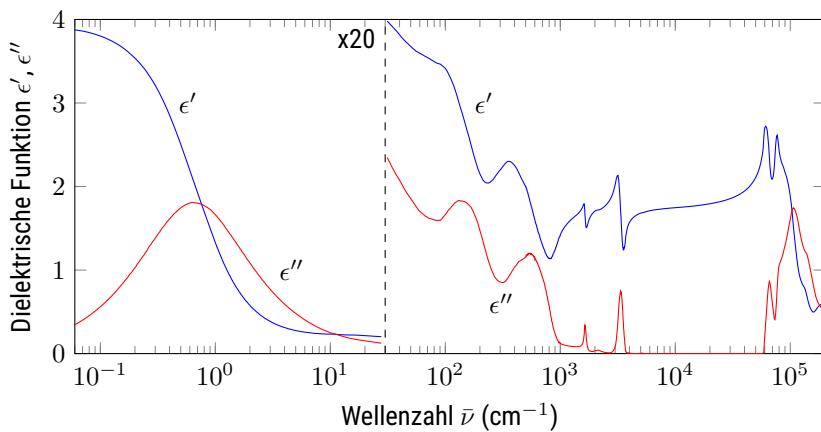


Abbildung 10.1: Dielektrische Funktion $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ von flüssigem Wasser (Segelstein, 1981 via refractiveindex.info). Der niederfrequente Bereich unterhalb von $\bar{\nu} = 30 \text{ cm}^{-1}$ ist um den Faktor 20 reduziert dargestellt.

Die Wellenzahl $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c = E/(hc)$ (eigentlich immer angegeben in der Einheit $1/\text{cm}$) ist eine Maß für die *Frequenz* oder *Energie*. Dieses Maß in der Spektroskopie sehr weit verbreitet ist, weil es proportional zur Energie ist (und damit das Reziproke der Wellenlänge umgeht), aber gleichzeitig nahe an der praktischen, intuitiven Größe 'Wellenlänge'.

Wie kommt es aber nun zu diesem Spektrum? Wenn wir ein Stück dielektrische Materie in einen Plattenkondensator halten, dann bewegt das elektrische Feld \mathbf{E} des Kondensators die Ladungsträger der Ladung q in der Materie um die Distanz Δx von der neutralisierenden Gegenladung $-q$ weg. Dadurch entsteht dadurch ein Dipolmoment $\mathbf{p} = q\Delta x$. Oft werden Dipolmomente in der Einheit Debye angegeben ($1D = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$). Ein Elektron im Abstand von 1 Å von einem Proton produziert ein Dipolmoment von etwa 4.8 D. Bei N Molekülen (Ladungsträgerpaaren) pro Volumen ergibt sich eine makroskopische Polarisation \mathbf{P} zu

$$\mathbf{P} = N q \Delta x = f(\mathbf{E}) \quad . \quad (10.1)$$

Der Zusammenhang zwischen angelegtem externen Feld \mathbf{E} und resultierende Polarisation \mathbf{P} hängt ganz entscheidend vom mikroskopischen Aufbau der Materie ab. Alle Methoden der Spektroskopie vermessen diesen Zusammenhang. Oft wird er als

$$\mathbf{P} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (10.2)$$

geschrieben, mit der relativen Permittivität¹ ϵ bzw. der elektrischen Suszeptibilität χ .

Die Aussage von Abbildung 10.1 ist, dass die dielektrische 'Konstante' ϵ nicht konstant ist, sondern eine dielektrische Funktion der Frequenz, also $\epsilon(\nu)$. Verschiedene Prozesse tragen zur Frequenzabhängigkeit bei:

Orientierungspolarisation Die Orientierung des Moleküls im Feld ist eine Drehbewegung. Diese Bewegungen werden bei der *Rotationsspektroskopie* unten detaillierter behandelt werden. Hier greifen wir vor. Der Drehimpuls L ist in der Quantenmechanik quantisiert. Sei

$$1\hbar = L = J\omega = m_{\text{red}} R^2 \omega \quad (10.3)$$

mit dem Trägheitsmoment J , der Kreisfrequenz ω und der reduzierten Masse m_{red} sowie dem Bindungsabstand R in einem angenommenen zwei-atomigen

¹ Vorsicht, hier gibt es verschiedene Schreibweisen. Ich benutze die Form $D = \epsilon \epsilon_0 E$, mit einheiten-freiem ϵ . Manchmal findet man $\epsilon_0 \epsilon_r$, manchmal auch nur ϵ .

Molekül. Für das Molekül HCl gilt $R = 1.28 \text{ Å}$ und $m_{\text{red}} \approx m_H = 1 \text{ u}$. Damit ergibt sich eine Frequenz $\nu = 628 \text{ GHz}$, also im Mikrowellen-Bereich. Oft wird dies auch geschrieben als Wellenzahl $\bar{\nu} = 1/\lambda \approx 10 \text{ cm}^{-1}$.

Verschiebung der Kerne Bei der Verschiebungspolarisation können sich zunächst einmal die Kerne bzw. Ionen gegeneinander bewegen. Dies ist Thema der *Schwingungsspektroskopie*, und wieder greifen wir vor. Zwei Atome seien im Gleichgewicht im Bindungs-Abstand R_0 . Wir nehmen an, die Rückstellkraft in diesem Gleichgewicht sei allein die Coulomb-Kraft des einen Kerns auf den anderen, also

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R^2} . \quad (10.4)$$

Die Federkonstante k ist dann die Ableitung dieser Kraft nach R . Für das Molekül HCl mit einem Gleichgewichts-Abstand $R_0 = 1.2 \text{ Å}$ ergibt sich $k = 220 \text{ N/m}$. Die Eigenfrequenz der Schwingung ist $\nu = (1/2\pi) \sqrt{k/m_{\text{red}}} = 58 \text{ THz}$ mit der reduzierten Masse von oben. Dies entspricht einer Wellenlänge von $\lambda = 5.12 \mu\text{m}$, also im Infraroten, und einer Wellenzahl $\bar{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$.

Verschiebung der Elektronenwolke Wenn es zu einer Resonanz in der Verschiebung der Elektronenwolke kommt, dann entspricht dies einer *elektronischen Anregung*, also einem quantenmechanischen Übergang zwischen zwei Elektronen-Orbitalen. Dies wird uns im nächsten Kapitel beschäftigen. Wir schätzen hier die Übergangsenergie analog zu atomaren Übergängen ab

$$h\nu = hc R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) . \quad (10.5)$$

Für Atome liegt die Frequenz ν im Bereich von $10^{15} \text{ Hz} = 1 \text{ PHz}$. Bei Molekülen liegt sie etwas niedriger, also $\nu \approx 10^{14} \dots 10^{15} \text{ Hz}$, also $100 \dots 1000 \text{ THz}$.

Lorentz-Oszillator-Modell

Alle oben diskutierten Phänomene sind Resonanzen. Das Lorentz-Oszillator-Modell ist ein einfaches Modell, mit dem die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion in der Nähe solcher Resonanzen beschrieben werden kann. In einem gedämpften harmonischen Oszillatator (Masse m , Dämpfungskonstante γ , Eigenfrequenz ω_0) wird die Masse durch ein periodisches elektrisches Feld (Amplitude E_0 , Frequenz ω) um x ausgelenkt, da die Masse eine Ladung e trägt. Alles zusammen

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + m\omega_0^2 x = eE_0 e^{+i\omega t} . \quad (10.6)$$

Die stationäre Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$x(t) = \frac{e E_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} e^{+i\omega t} . \quad (10.7)$$

Die makroskopische Polarisation P ist die Summe über alle mikroskopische Polarisationen, also

$$P(t) = N e x(t) = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E_0 e^{+i\omega t} = \chi\epsilon_0 E(t) . \quad (10.8)$$

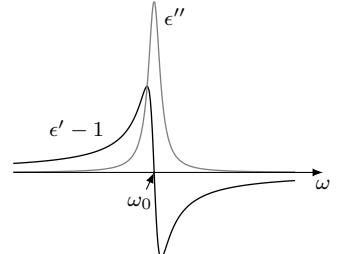


Abbildung 10.2: Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils des Lorentz-Oszillators. Real- und Imaginärteil des komplexwertigen Brechungsindex \tilde{n} sehen qualitativ gleich aus.

Damit ergibt sich die dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = 1 + N\alpha = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0} \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} = \epsilon' - i\epsilon'' . \quad (10.9)$$

Man beachten das per Konvention negative Vorzeichen des Imaginärteils ϵ'' .

Explizit sind Real- und Imaginärteil

$$\epsilon' = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0} \frac{m(\omega_0^2 - \omega^2)}{m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (10.10)$$

$$\epsilon'' = \frac{Ne^2}{\epsilon_0} \frac{\gamma\omega}{m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} . \quad (10.11)$$

Für den komplexwertige² Brechungsindex³ $\tilde{n} = n - ik$ gilt

$$\epsilon = \tilde{n}^2 = (n - ik)^2 \quad (10.12)$$

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (10.13)$$

$$\epsilon'' = 2nk . \quad (10.14)$$

Dabei beschreibt k die Dämpfung und n die Dispersion, also die Variation der effektiven Wellenlänge in der Nähe einer Resonanz:

$$E(t, z) = E_0 e^{i\omega(t - \frac{z}{c}(n - ik))} = E_0 e^{-\frac{\omega}{c}kz} e^{i\omega(t - \frac{z}{c/n})} . \quad (10.15)$$

Wenn in einem Medium mehrere Resonanzen vorhanden sind, so addieren sich die Suszeptibilitäten:

$$\epsilon(\omega)_{\text{ges}} = 1 + \chi(\omega)_{\text{elec}} + \chi(\omega)_{\text{ion}} + \chi(\omega)_{\text{orient}} . \quad (10.16)$$

Für Fensterglas liegt die elektronische Resonanz im Ultravioletten. Sichtbares Licht ist also im Frequenzbereich etwas unterhalb dieser Resonanz. Die sogenannte 'normale' Dispersion des Brechungsindex (anstiegend mit fallender Wellenlänge / steigender Frequenz) röhrt gerade von dem Anstieg der dielektrischen Funktion zur elektronischen Resonanz hin her.

² Oft wird nicht zwischen n und \tilde{n} unterschieden und n selbst ist komplexwertig.

³ Die hier benutzte Konvention der Vorzeichen ist die in der Physik übliche, ausgehend von der Zeitabhängigkeit $e^{+i\omega t}$. In der eher ingenieurwissenschaftlichen Literatur findet sich aber genauso oft auch die Zeitabhängigkeit $e^{-i\omega t}$. Dies führt zu komplex-konjugierten Gleichungen.

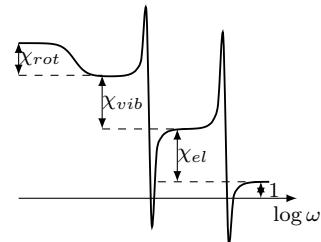


Abbildung 10.3: Addition der Suszeptibilitäten.

II Rotation von Molekülen

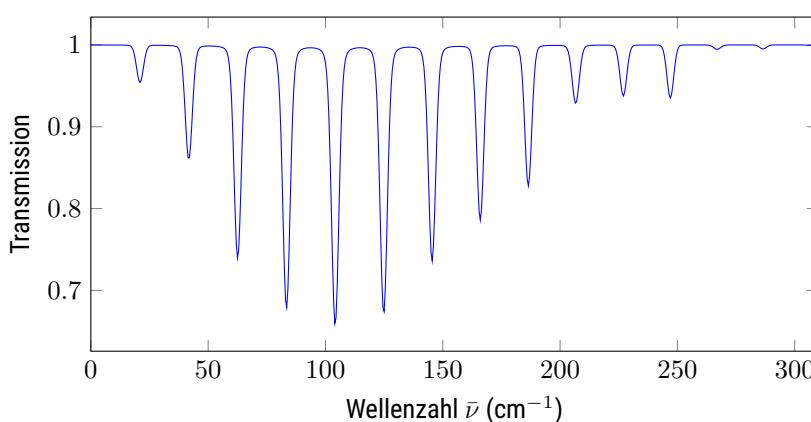


Abbildung 10.4: Mikrowellen-Transmissionspektrum durch HCl-Gas (Li u. a., 2011 via hitran.org).

Der dargestellte Bereich von etwa 10 bis 300 cm^{-1} entspricht einer Frequenz von 0.3 bis 9 THz oder einer Wellenlänge von 1000 bis 33 μm . Dieser

Spektralbereich ist experimentell nicht einfach zugänglich (*THz gap*). Für niedrigere Frequenzen unterhalb etwa 0.3 THz, im Mikrowellen-Bereich, existieren in der Frequenz durchstimmbare Mikrowellen-Generatoren (Klystron) und passende Detektoren. Bei höheren Frequenzen ist dies technisch aufwändig. Möglichkeiten sind das Synchrotron oder durch sehr kurze Laserpulse erzeugte THz-Pulse.

Nach Erzeugung der Strahlung durch Klystron oder Synchrotron wird diese durch ein möglichst langes Volumen des zu untersuchenden Gases geleitet, da die Absorption gering ist. Die transmittierte Leistung wird dann als Funktion der Frequenz des Generators gemessen. So erhält man Spektren ähnlich zu oben stehender Abbildung.

Die Transmission T (oder auch die Absorption) ist eine etwas unpraktische Größe, da sie immer im Bereich zwischen Null und Eins liegt, also beispielsweise nicht linear von der Konzentration des Gases abhängt. Daher betrachtet man eigentlich immer die Absorbanz oder Extinktion.⁴ Die Extinktion E ist

$$E = -\log_{10} T \quad . \quad (10.17)$$

Im Folgenden betrachten wir also Absorbanz- oder Extinktions-Spektren, die oft auch einfach Absorptionsspektren genannt werden, auch wenn nicht $1 - T$ sondern $\log_{10}(1 - T)$ dargestellt ist.

Modell des starren Rotators

Ein einfaches Modell, um Rotationsspektren zu beschreiben, ist das des starren Rotators. Wir nehmen eine klassische Hantel mit zwei Massen m_1 und m_2 an, die durch eine starre Achse der Länge R miteinander verbunden sind. Das Trägheitsmoment der Hantel ist

$$\Theta = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 = m_{\text{red}} R^2 \quad . \quad (10.18)$$

Damit berechnet sich die Rotationsenergie E_{rot} zu

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \Theta \omega^2 \quad (10.19)$$

mit der Rotationsfrequenz ω . Die Quantenmechanik kommt durch die Quantisierung des Drehimpulses \mathbf{L} ins Spiel:

$$|\mathbf{L}| = \Theta \omega = \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad (10.20)$$

mit der Drehimpuls-Quantenzahl $J = 0, 1, \dots$. Die Rotationsenergie ist damit

$$E_{\text{rot}} = \frac{|\mathbf{L}|^2}{2\Theta} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\Theta} \quad . \quad (10.21)$$

Dies sind die Energien der *Zustände* des Systems, noch nicht die Lage der Peaks im Spektrum. Bei der Absorption eines Mikrowellen- oder THz-Photons ändert sich der Zustand. Wir suchen also die Energien der *Übergänge* zwischen Zuständen, um die Lage der Peaks im Absorptionsspektrum zu beschreiben.

⁴ Der Unterschied zwischen Absorbanz und Extinktion ist, dass letztere auch Streuung beinhaltet, was für uns aber keine Rolle spielt.

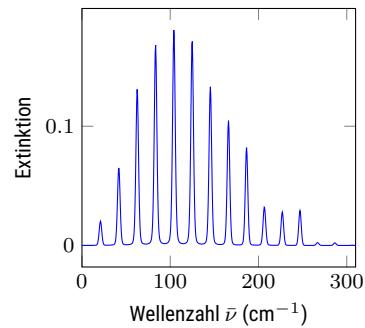


Abbildung 10.5: Das HCl-Spektrum aus Abbildung 10.4 als Extinktionsspektrum.

Auswahlregeln bei Rotationsübergängen

Zwischen welchen Zuständen können unter welchen Umständen Übergänge durch Absorption (oder Emission) eines Photons stattfinden? Dies beschreiben die Auswahlregeln.

Zunächst muss die Rotationsbewegung überhaupt an das elektromagnetische Feld koppeln. Dies verlangt ein statisches, permanentes Dipolmoment des Moleküls. Klassisch hätte man so einen oszillierenden Dipol, und diese Bedingung bleibt auch in der Quantenmechanik erhalten. Damit sind homonukleare Moleküle (z.B. H₂), symmetrische lineare Moleküle (z.B. CO₂) und hoch-symmetrische Moleküle (z.B. CCl₄) ausgeschlossen. Dieser Ausschluss kann, wie wir unten sehen werden, durch eine Schwingung des Moleküls wieder aufgehoben werden.

Wenn optische Rotationsübergänge im Prinzip möglich sind, dann muss noch die Drehimpuls-Erhaltung erfüllt sein. Die Summe des Drehimpulses von Molekül und Photon muss erhalten bleiben. Der Drehimpuls des Photons ist $1\hbar$. Bei der Absorption eines Photons muss sich also J erhöhen, bei der Emission erniedrigen.⁵ Damit ergibt sich als Auswahlregel

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta M_J = 0, \pm 1 . \quad (10.22)$$

M_J ist die Orientierungs-Quantenzahl zur Drehimpuls-Quantenzahl J des Moleküls, wie immer bei Drehimpuls-artigen Größen.

Modellierung des Spektrums

Aus der Lage der Zustände $E_{\text{rot}}(J)$ und der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ erhalten wir die Energie (bzw. hier eigentlich Wellenzahl) der erlaubten Übergänge

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = \frac{1}{hc} [E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J)] \quad (10.23)$$

$$= \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2\Theta} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \quad (10.24)$$

$$= 2 \frac{\hbar}{8\pi^2 c \Theta} (J+1) = 2B(J+1) , \quad (10.25)$$

wobei $B = \hbar/(8\pi^2 c \Theta)$ *Rotationskonstante* genannt wird. Die Linien sind im Spektrum also äquidistant, mit dem Abstand $2B$ und auch die erste Linie ist gerade im Abstand $2B$ vom Ursprung. Dies entspricht zumindest qualitativ dem in Abbildung 10.4 gezeigtem Spektrum. Aus dem Abstand der Linien lässt sich der Gleichgewichts-Bindungsabstand R_0 bestimmen, wenn die Atom-Massen bekannt sind.

Im Spektrum sieht man weiterhin einen charakteristischen, nicht-monotonen Verlauf der Amplituden der Linien mit der Übergangsfrequenz. Zunächst wächst die Linien-Stärke (oder Amplitude) mit steigender Übergangsfrequenz, um dann wieder abzufallen. Die Ursache dafür sind zwei gegenläufige Effekte. Zum einen steigt der Entartungsgrad mit J , da ja $M_J = 0, \pm 1, \dots \pm J$. Es gibt also $2J + 1$ Zustände mit gleicher Quantenzahl J . Zum anderen fällt die Besetzung des Ausgangszustands mit steigendem J . Um überhaupt einen Übergang machen zu können muss ja der Ausgangszustand besetzt sein. Dies geschieht durch thermische Anregung und folgt einer Boltzmann-Verteilung. Die thermische Energie $k_B T$ bei Raumtemperatur entspricht

⁵ Glücklicherweise passt das mit der Änderung der Energie zusammen.

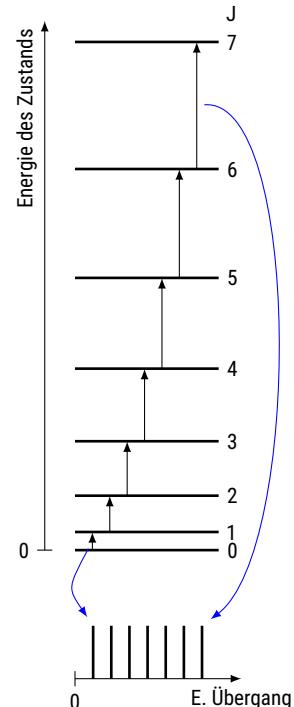


Abbildung 10.6: Skizze Zustände und Übergänge.

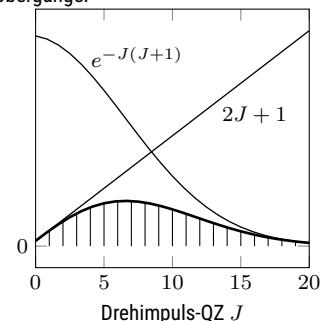


Abbildung 10.7: Verlauf von $2J + 1$ und Boltzmann-Faktor mit J .

$\bar{\nu}_{kT} \approx 200 \text{ cm}^{-1}$, liegt also im hier relevanten Energiebereich. Zusammen ergibt sich so für die Besetzung N_J von Zustand J

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) e^{-E(J)/k_B T} = (2J + 1) e^{-BhcJ(J+1)/k_B T} . \quad (10.26)$$

Die Besetzung beeinflusst wesentlich die Amplitude der Linien. Um sie wirklich zu berechnen, müsste man noch stimulierte Emission und das nicht konstante Matrixelement des Übergangsdipols berücksichtigen. Dies führt hier zu weit, ist aber in Demtröder, 2013 dargestellt.

III Vibration von Molekülen

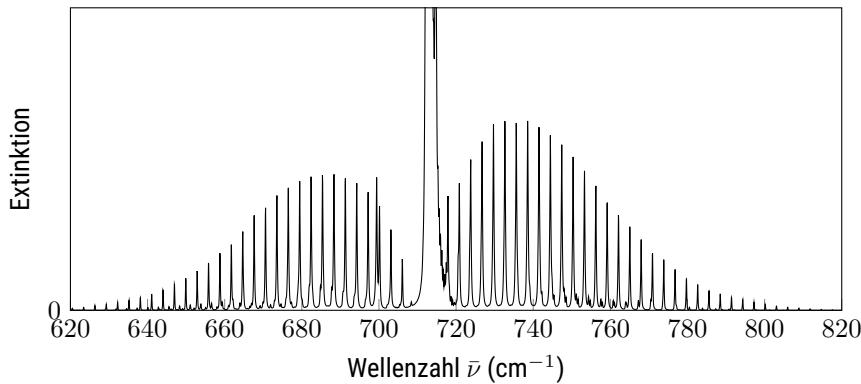


Abbildung 10.8: Infrarot-Absorptionsspektrum von HCN-Gas (Maki, Quapp und Klee, 1995 via hitran.org).

Absorptionsspektren in diesen (Nah-)Infraroten Wellenlängenbereich misst man beispielsweise durch Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR). Als Lichtquelle wird oft ein breitbandiger Infrarotstrahler benutzt, der aus einem Silizium-Carbid-Stab (Globar) besteht, durch den ein Strom fließt und so heizt. Das durch die Probe transmittierte Licht wird durch ein Michelson-Interferometer geleitet und mit einem infrarot- also Wärmeempfindlichen Detektor (Bolometer) gemessen. Dieser Detektor selbst kann nur die Gesamt-Intensität messen. Das Michelson-Interferometer wirkt aber als spektraler Filter mit einer sinusförmigen Transmission. Die Periode der spektralen Modulation wird über den Armlängen-Unterschied eingestellt und kontinuierlich variiert. Aus der Fourier-Transformation der gemessenen Intensität als Funktion des Armlängen-Unterschieds erhält man das Spektrum des Infrarot-Lichts, also Intensität als Funktion der Wellenlänge.

Harmonische Näherung des Bindungspotentials

In der Nähe des Minimums, rund um den Gleichgewichtsabstand R_0 lässt sich das Bindungspotential sicherlich als harmonisches Potential im Kern-Kern-Abstand R nähern. Wir machen also die Annahme für das Bindungspotential $U(R)$

$$U(R) = \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 = \frac{1}{2} k r^2 \quad (10.27)$$

mit der Federkonstanten $k = \mu \omega_0^2$ und der Auslenkung r aus dem Gleichgewicht. Die Wellenfunktionen und Energie-Eigenwerte in solch einem Potential hatten wir uns schon im den einführenden Kapiteln zur Quantenmechanik

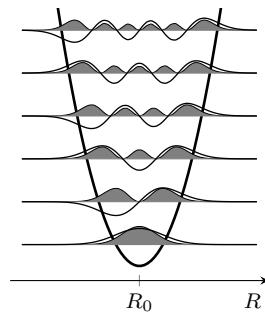


Abbildung 10.9: Die Eigenfunktionen des quantenmechanischen harmonischen Oszillators für $\nu = 0 \dots 5$ (dünne Linie) und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (gefüllte Kurven). Die Position in y -Richtung entspricht der Eigen-Energie des Zustands auf der Skala des parabelförmigen Bindungspotentials im Hintergrund.

angeschaut. Die Schwingungs-Wellenfunktion des eindimensionalen harmonischen Oszillators sind

$$\Psi_{\text{vib}} = U(\xi) = \left(\frac{\mu\omega_0}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} H_\nu(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (10.28)$$

mit den Hermite'schen Polynomen $H_\nu(\xi)$. Die Energie-Eigenwerte sind

$$E_\nu = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit} \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (10.29)$$

und $\omega_0 = \sqrt{k/\mu}$.

Auswahlregeln für reine Schwingungsübergänge

Lässt sich die Schwingung eines Moleküls (eigentlich der Kerne entlang der Bindungssachse) durch die Absorption eines Photons anregen? Oder andersherum: hinterlassen die Schwingungs-Energie-Eigenwerte E_ν von oben einen beobachtbaren Effekt? Hier wollen wir uns darauf beschränken, *nur* die Schwingung anzuregen. Weiter unten werden wir Kombinationen mit anderen Anregungen (Rotation, elektronisch) diskutieren.

Um diese Fragen zu beantworten, brauchen wir wie im Kapitel zur Wechselwirkung mit Licht das Übergangsdipolmoment \mathbf{D}_{fi}

$$\mathbf{D}_{fi} = \langle f | \hat{\mu} | i \rangle \quad (10.30)$$

und den Dipol-Operator $\hat{\mu} = e\hat{\mathbf{r}}$. Die Auswahlregeln beantworten die Frage, unter welchen Umständen dieser Term nicht Null ist. Die absolute Größe interessiert uns hier also nicht so sehr.

Dazu brauchen wir eigentlich die Kern-Wellenfunktionen, die also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Kerne beschrieben. Das beinhaltet alle Bewegung der Kerne, Rotation und Schwingung. Für die Schwingung alleine reicht der Radialanteil, genau das Ψ_{vib} , was wir oben beim Parabeipotential gefunden hatten. Genauso besteht der Dipol-Operator eigentlich aus der Summe über alle Ladungen mal deren Ortsvektor. Auch dies vereinfacht sich zu dem Radialanteil der Kernladungen $d_k(R)$. Weiterhin nähern wir den Operator in einer Taylor-Reihe um $R \approx R_0$ und behalten nur das erste Glied. Die vollständige Rechnung findet sich in Kapitel 4.2 von Demtröder, 2013. Dabei verschwindet auch das nullete Glied der Taylor-Reihe, das das statische Dipolmoment beschreibt. Man findet schließlich, dass das Übergangsmatrixelement gegeben ist durch

$$D_{fi}^{\text{vib}} \propto \frac{\partial d_k}{\partial R} \Big|_{R_0} \int (\Psi_{\text{vib}}^*(R))_f R (\Psi_{\text{vib}}(R))_i dR \quad . \quad (10.31)$$

Reine Schwingungsübergang sind also nur dann erlaubt, wenn sich das permanente Dipolmoment mit dem Kern-Kern-Abstand ändert. Solche Moleküle werden *infraraktiv* genannt. Dann darf auch das Integral nicht verschwinden. Aufgrund einer Eigenschaft der Hermite'schen Polynome ist das nur dann der Fall, wenn sich die Quantenzahl ν zwischen den beiden Zuständen nur um eins unterscheidet, also

$$\Delta\nu = \pm 1 \quad . \quad (10.32)$$

Reine Schwingungsübergänge sind also nur zwischen benachbarten Zuständen möglich, und das auch nur für manche Moleküle, bei denen sich das Dipolmoment mit dem Kern-Kern-Abstand ändert. NO ist also infrarotaktiv, H₂ nicht. Da im harmonischen Oszillator die Zustände äquidistant sind, bestehen reine Schwingungsspektren in diesem Fall aus einer einzigen Linie bei

$$\bar{\nu}_{\text{vib}} = \frac{\hbar\omega_0}{hc} = \frac{\sqrt{k/\mu}}{2\pi c} . \quad (10.33)$$

Das oben gezeigte Spektrum ist deutlich komplexer. Unsere Annahme, dass sich allein die Schwingungs-Quantenzahl ν ändert, ist also (zu) weitreichend. Es wird sich zeigen, dass der scharfe Peak bei $\bar{\nu} = 715 \text{ cm}^{-1}$ ein reiner Schwingungsübergang ist.

Anharmonisches Bindungspotential

Die harmonische Parabel ist nur eine erste Näherung für das Bindungspotential. Man kann verschiedene, besser zutreffende analytische Potentiale aufstellen. Oft wird das *Morse-Potential* verwendet, weil auch mit ihm die Schrödinger-Gleichung exakt lösbar ist. Das Potential hat die Form

$$V(R) = D_e \left(1 - e^{-a(R-R_0)}\right)^2 \approx D_e a^2 (R - R_0)^2 + \dots . \quad (10.34)$$

Dabei ist D_e die Dissoziationsenergie des Moleküls, also die Tiefe des Minimums unter der Energie bei $R \rightarrow \infty$. In der harmonischen Näherung des Morse-Potentials entspricht $k = 2D_e a^2$ der Federkonstanten bzw. $\omega_0 = a\sqrt{2D_e/\mu}$ der Eigenfrequenz. In diesem anharmonischen Potential sind die Energien nicht mehr äquidistant. Die Abstände zwischen benachbarten Zuständen nehmen mit steigender Quantenzahl ν ab. Die Auswahlregeln werden auch aufgeweicht, und Übergänge mit

$$\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (10.35)$$

werden erlaubt, wenn auch sie mit steigendem $|\Delta\nu|$ schnell schwächer werden. Der spektroskopisch sichtbare Effekt des anharmonischen Bindungspotentials sind also die Obertöne, also Linien bei in etwa ganzzahligen Vielfachen der harmonischen Linie. Die Aufspaltung der harmonischen Linie selbst ist deutlich schwieriger zu beobachten. Für CO beispielsweise liegt der Grundton bei $\bar{\nu}_1 = 2142 \text{ cm}^{-1}$ und der erste Oberton bei $\bar{\nu}_2 = 4269 \text{ cm}^{-1}$, aber $2\bar{\nu}_1 = 4284 \text{ cm}^{-1}$.

Das anharmonische Bindungspotential erklärt auch die Expansion von Festkörpern – eigentlich ein Thema für das nächste Semester. Der Schwerpunkt der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungs-Wellenfunktionen verschiebt sich mit steigender Quantenzahl im anharmonischen Oszillator zu größeren Bindungsabständen. Im harmonischen Oszillator bleibt er immer beim Gleichgewichtsabstand. Mit höherer Temperatur werden also immer höhere Schwingungszustände besetzt und so dehnt sich Materie aus.

Rotation und Schwingung gleichzeitig

Nun soll auch die Rotation des Moleküls erlaubt sein. Wir gehen hier davon aus, dass diese beiden Bewegungen sich nicht gegenseitig beeinflussen, also

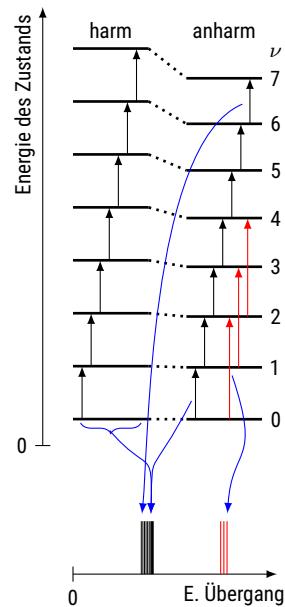


Abbildung 10.10: Zustände und Übergänge im harmonischen und anharmonischen Oszillator.

nicht gekoppelt sind. Die Energie-Eigenwerte sind dann gerade die Summe der Zustandsenergien aus Rotation und Schwingung

$$E(\nu, J) = E_{\text{vib}}(\nu) + E_{\text{rot}}(J) = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + hc BJ(J+1) \quad (10.36)$$

mit der Rotations-Quantenzahl J und der Vibrations-Quantenzahl ν . Der energetische Abstand der Vibrationszustände ist mit etwa 1000 cm^{-1} größer als der der Rotationszustände mit etwa 100 cm^{-1} . Man kann sich also vorstellen, dass nun jeder Schwingungszustand mit einer Sequenz von Rotationszuständen dekoriert ist.

Die Auswahlregeln sind zunächst dieselben wie wir sie bereits für die beiden Prozesse separat diskutiert hatten. Hinzu kommt die Möglichkeit, dass nichts passiert, also sich nur die andere Quantenzahl verändert. Damit haben wir

$$\Delta\nu = 0, \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad , \quad (10.37)$$

aber nicht alle Kombinationen sind möglich oder interessant.

Nichts passiert Der Fall $\Delta\nu = \Delta J = 0$ ist langweilig.

Reine Rotationsübergänge Falls $\Delta\nu = 0$ ändert sich nur der Rotationszustand. Dies ist die Situation, die wir im Anfang des Kapitels besprochen haben, und führt zu Linien in einem anderen Spektralbereich, bei etwa $\bar{\nu} \approx 100 \text{ cm}^{-1}$.

Reine Schwingungsübergänge Oben haben wir den harmonischen Oszillator betrachtet unter der Annahme $J = 0$. Dies schließt $\Delta J = 0$ mit ein. Bei einem von Null verschiedenen J muss sich dieses aber bei einem Schwingungsübergang ändern, zumindest für eine zweiatomiges Molekül. Eine höhere Schwingungsanregung ändert den mittleren Kern-Kern-Abstand und somit das Trägheitsmoment. Die Drehimpulserhaltung verlangt dann, dass sich die Rotationsquantenzahl J ändert. $\Delta J = 0$ ist also verboten für einfache, zu symmetrische Moleküle, andernfalls erlaubt. Wenn diese Übergänge erlaubt sind, dann führen sie zu einer einzigen Linie im Spektrum bei $\bar{\nu}_0 = (\hbar\omega_0)/(hc)$, analog dem reinen Schwingungsspektrum. Diese wird 'Q-Zweig' genannt.

P-Zweig Falls $\Delta J = -1$ ist, und $\Delta\nu = +1$ (in Absorption eines IR Photons) oder -1 (in Emission eines IR Photons), dann führen diese Übergänge zum sogenannten P-Zweig. Die Linienpositionen sind

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{1}{hc} (E(\nu+1, J-1) - E(\nu, J)) = \frac{\hbar\omega_0}{hc} - 2BJ \quad . \quad (10.38)$$

Wir erhalten also eine äquidistante Schar von Linien, völlig analog dem reinen Rotationsspektrum, insbesondere auch im dort besprochenen Verlauf der Amplituden. Der einzige Unterschied ist das negative Vorzeichen. Die Linienschar ist also gespiegelt gegenüber dem THz-Spektrum und beginnt an der reinen Schwingungslinie $\bar{\nu}_0$.

R-Zweig Analog zum P-Zweig, nur mit $\Delta J = +1$ nur mit den Linienpositionen

$$\frac{\Delta E}{hc} = \bar{\nu}_0 + 2B(J+1) \quad (10.39)$$

also in der gleichen Orientierung wie das THz-Spektrum und bei $\bar{\nu}_0$ beginnend.

Mit diesen Überlegungen können wir das in Abbildung 10.8 gezeigte Spektrum zumindest qualitativ erklären.

Mehratomige Moleküle

Wenn ein Molekül aus mehr als zwei Atomen besteht, dann gibt es viele verschiedene, komplexe Muster der Auslenkung der einzelnen Atome aus ihrer Gleichgewichtsposition. Es gibt also mehr als eine Schwingungsmodus in solchen Molekülen.

Die Anzahl der Schwingungsmoden lässt sich aus der Summe der Freiheitsgrade berechnen. Bei N Atomen im Molekül hat jedes Atom 3 Translations-Freiheitsgrade⁶. Diese insgesamt $3N$ Freiheitsgrade müssen auch im Molekül existieren. Sie lassen sich aufteilen in

- Schwerpunktbewegung: 3 Freiheitsgrade
- Rotation des Moleküls: 2 Freiheitsgrade, falls lineares Molekül, sonst 3 Freiheitsgrade
- Schwingung: der ganze Rest, also $3N - 5$ für ein lineares Molekül bzw. $3N - 6$ für alle anderen Moleküle.

Ein zweiatomiges Molekül wie beispielsweise H_2 muss linear sein, hat also nur einen Schwingungs-Freiheitsgrad. Ein dreiatomiges Molekül kann linear sein, wie CO_2 und hat dann 4 Schwingungs-Freiheitsgrade, oder es ist nicht gerade, wie H_2O , und hat dann nur 3 Schwingungs-Freiheitsgrade. Naphthalin beispielsweise besteht aus $N = 18$ Atomen und hat damit 48 Schwingungs-Freiheitsgrade. Das Konzept der Normalmoden⁷ aus der Mechanik erlaubt hier den Überblick zu behalten.

Beispiele

Wie kommt man an die Normalmoden? Einen systematischen Weg bietet die Betrachtung der Symmetrie der Moleküle, die sich in der Symmetrie der Normalmoden widerspiegeln muss. Dies geschieht im Rahmen der Gruppentheorie, die hier allerdings zu weit gehen würde.⁸ Hier raten wir einfach. Dabei hilft es, vorher auszurechnen, wie viele Moden man finden muss, also wie viele Schwingungsfreiheitsgrade es gibt. Auch sollte sich dabei der Schwerpunkt nicht bewegen, oder das ganze Molekül sich drehen, weil das ja separat behandelt wird.

Kohlendioxid Ein lineares Molekül mit $f = 9 - 5 = 4$ Schwingungsfreiheitsgraden

Symmetrische Stretschwiegung $\bar{\nu} = 1337 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei ändert sich das Dipolmoment nicht, die Schwingung ist also nicht IR aktiv, wäre im Spektrum also nicht zu sehen.

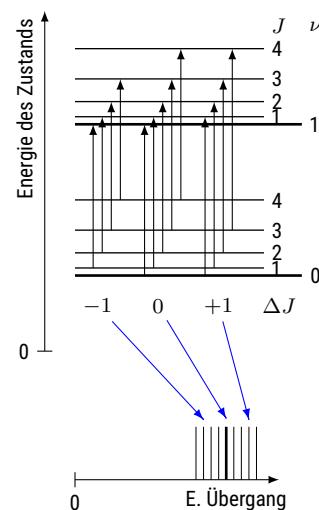
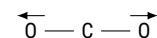


Abbildung 10.11: Rotations-Vibrations-Übergänge liefern die P, Q, R-Zweige im Spektrum.

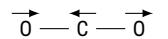
⁶ Atome sind hier punktförmig, können also nicht rotieren und haben daher keine Rotationsfreiheitsgrade

⁷ siehe beispielsweise Kapitel 6.3 in Demtröder, 2013

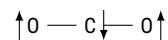
⁸ Mehr dazu in einer Vorlesung zur Kristallographie, oder qualitativ in Atkins, 2018.



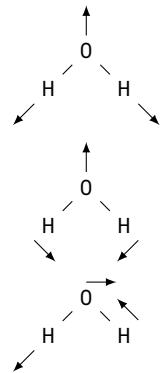
Asymmetrische Stretschwiegung $\bar{\nu} = 2349 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv.



Biegeschwiegung $\bar{\nu} = 667 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv. Diese Mode ist zweifach entartet, da sie auch in der Ebene senkrecht zum Papier schwingen könnte. Für die Biegung ist das Potential weicher, die Frequenz daher niedriger als für die Streckung.



Wasser Ein nicht-lineares Molekül mit $f = 9 - 6 = 3$ Schwingungsfreiheitsgraden



Symmetrische Stretschwiegung $\bar{\nu} = 3657 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv.

Symmetrische Streck-Biegeschwiegung $\bar{\nu} = 1595 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv.

Asymmetrische Schwingung $\bar{\nu} = 3756 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei ändert sich das Dipolmoment, die Schwingung ist also IR aktiv.

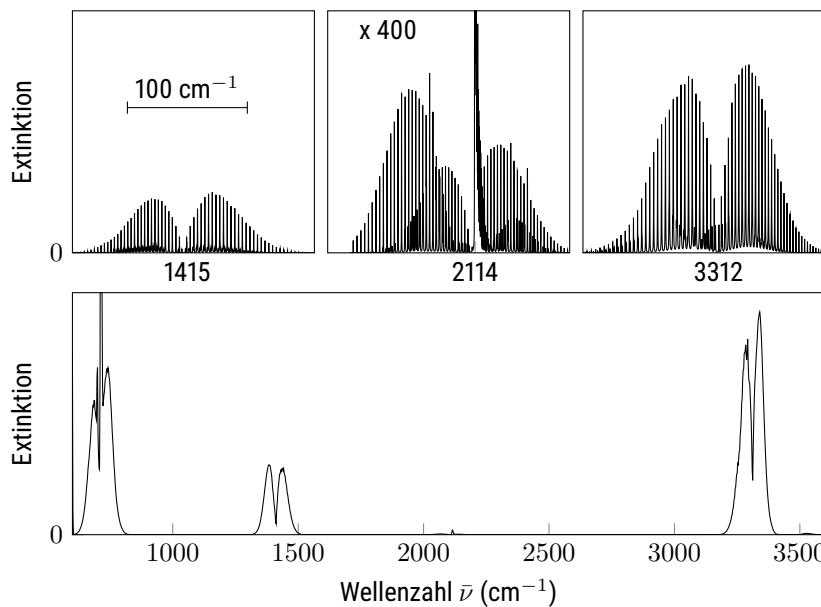
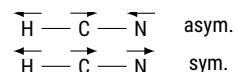


Abbildung 10.12: Infrarot-Absorptionsspektrum von HCN Gas (Maki, Quapp und Klee, 1995 via hitran.org). Im unteren Spektrum ist ein größerer Ausschnitt bei geringer Auflösung gezeigt. Hier sind von den Rotationsbanden nur die Einhüllenden zu erkennen.

Cyanwasserstoff (Blausäure, HCN) Ein lineares Molekül mit $f = 9 - 5 = 4$ Schwingungsfreiheitsgraden, analog zu Kohlendioxid oben. Das Spektrum in Abb. 10.8 weiter oben zeigt die Biegeschwiegung bei $\bar{\nu} = 712 \text{ cm}^{-1}$. Abbildung 10.12 gibt einen Überblick über einen größeren Spektralbereich. Man sieht zusätzlich den ersten Oberton der Biegeschwiegung bei ungefähr der doppelten Frequenz $\bar{\nu} = 1415 \text{ cm}^{-1}$. Die Mode bei $\bar{\nu} = 3312 \text{ cm}^{-1}$ ist die asymmetrische Stretschwiegung. Die symmetrische Stretschwiegung bei $\bar{\nu} = 2114 \text{ cm}^{-1}$. Im Gegensatz zu CO_2 bewegt sich in dieser Mode das Kohlenstoffatom ebenfalls, da die Massen von H und N verschieden sind, und sich ansonsten der Schwerpunkt bewegen würde. Dies macht diese Mode



sehr schwach IR-aktiv. Nur für den Grundton der Biegeschwingung und die symmetrische Strettschwingung ist der Q-Zweig erlaubt.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Literatur

- Atkins, Peter W. (2018). *Atkins' physical chemistry*. Eleventh edition. Oxford: Oxford University Press.
- Demtröder, Wolfgang (2013). *Molekulphysik. theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. 2., überarb. und erw. Aufl. München: Oldenbourg, XVI, 487 S. [↗](#).
- Li, G. u. a. (2011). "Direct fit of experimental ro-vibrational intensities to the dipole moment function: Application to HCl". In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 112.10, S. 1543–1550. [↗](#).
- Maki, A., W. Quapp und S. Klee (1995). "Intensities of Hot-Band Transitions: HCN Hot Bands". In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 171.2, S. 420–434. [↗](#).
- Segelstein, David J. (1981). "The complex refractive index of water". Magisterarb. University of Missouri-Kansas City. [↗](#).

Kapitel 11

Elektronische Anregungen und Raman-Effekt

Markus Lippitz

16. Januar 2025

Überblick

Von den im letzten Kapitel diskutierten Formen der Anregung von Molekülen haben wir bis hier die Rotationsanregung mit der Quantenzahl J und die Schwingungsanregung mit der Quantenzahl ν diskutiert. Nun kommt die elektronische Anregung hinzu. Es kann sich nun also auch die Wellenfunktion der Elektronen ändern. Die Gesamtenergie ist die Summe über die Energie in der Rotation, der Vibration und der im elektronischen System. Bei optischen Übergängen, also der Absorption und Emission von Licht, ändern sich damit potentiell diverse Quantenzahlen. Allerdings sind die drei Beiträge energetisch sehr unterschiedlich. Wenn der elektronische Anteil erfasst werden soll, dann können die anderen beiden nicht oder nicht vollständig aufgelöst werden.¹ Insbesondere die Rotationsstruktur erscheint zu 'Banden' zusammengefasst. Diese Form der elektronischen Anregung führt zu Absorptionsspektren und zur Fluoreszenz-Emissionsspektren im sichtbaren Spektralbereich.

Abschließend diskutieren wir den Raman-Effekt. Er beschreibt die inelastische Streuung von Licht an Molekülen. Dadurch können Schwingungsübergänge angeregt werden, die für die direkte Infrarotabsorption verboten sind. Manchmal ist es auch technisch einfacher, kleine Änderungen der Wellenlänge eines sichtbaren Laserstrahls zu messen, als die Absorption im Infraroten.

¹ Die relative Auflösung eines Spektrometers liegt im Bereich von etwa 10^{-4} .

Fluoreszenz

Es ist hilfreich, sich zu überlegen, wie das Lichtspektrum wirklich gemessen wird. Ein Lichtstrahl wird gebeugt, typischerweise an einem Gitter. Als Funktion des Dispersionswinkels misst man die Lichtintensität, indem man Photonen in Elektronen umwandelt, entweder in einer CCD-Kamera oder einer Photodiode. Die Signalamplitude ist also proportional zur Photonenrate, nicht zur Leistung oder zur Energie pro Photon.

Die Auflösung eines Gitterspektrometers wird durch die Breite der CCD-Pixel, die Größe der Diode oder des Eingangsspalts, durch die Größe eines monochromatischen Fokus oder einer Kombination aus allen bestimmt.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

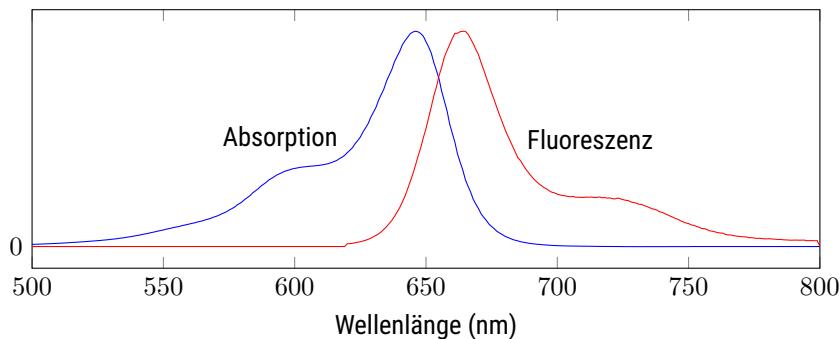


Abbildung 11.1: Absorptions- und Fluoreszenz-Spektrum des Farbstoffs BODIPY (thermofischer.com).

In allen Fällen ist sie jedoch über das Spektrum konstant, wenn es in der Wellenlänge gemessen wird. Die natürliche Einheit eines Gitterspektrometers ist die Wellenlänge, nicht die Frequenz. Die reziproke Beziehung zwischen Wellenlänge und Frequenz führt zu

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = \frac{c}{\lambda_2} - \frac{c}{\lambda_1} = c \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \lambda_2} \approx \frac{c}{\lambda^2} \Delta\lambda \quad . \quad (11.1)$$

Im Frequenzbereich ist die spektrale Auflösung also nicht konstant, sondern proportional zu ν^2 . Bei der Konvertierung eines Datensatzes vom Wellenlängenbereich in den Frequenzbereich werden also nicht nur die x -Werte, sondern auch die y -Werte konvertiert. Das Integral oder die Gesamtzahl der Photonen muss gleich bleiben:

$$(\lambda; F(\lambda)) \rightarrow \left(\nu = \frac{c}{\lambda}; F(\nu) = \frac{\lambda^2}{c} F(\lambda) \right) \quad . \quad (11.2)$$

Dieses Problem tritt nur bei Lichtspektren auf. Absorptionsspektren sind das Verhältnis zweier Lichtspektren, des Signal- und des Referenzstrahls. In diesem Fall heben sich die Vorfaktoren auf und es müssen nur die x -Werte umgerechnet werden. Die spektral integrierte Absorption hat im Gegensatz zum spektral integrierten Photonенfluss keine Bedeutung.

Vibronische Kopplung

In Kapitel über die Molekülbindingen hatten wir die Born-Oppenheimer-Näherung eingeführt. Sie ermöglicht, die Elektronen- und die Kern-Wellenfunktionen zu separieren, da die Kernbewegung 'langsam' verglichen mit der Elektronen-Bewegung ist. Die Kerne bewegen sich also in einem gemittelten Potential der sich bewegenden Elektronen. Die Eigen-Energie des elektronischen Systems hängt von der Position der Kerne als Parameter ab.

Die Absorption eines Photons ändert *instantan* die Wellenfunktion der Elektronen. Damit sehen die Kerne eine plötzliche Änderung des Potentials, in dem sie sich bewegen. Dies führt dann (bis auf sehr seltene Ausnahmen) zu einer Änderung der Bewegung der Kerne selbst, also eine Änderung der Rotations- und insbesondere der Schwingungs-Wellenfunktion bzw. deren Quantenzahlen. Dies nennt man vibronische Kopplung, also eine Kopplung zwischen der Vibration und den Elektronen.

Je nach Ausgangs- und Ziel-Wellenfunktion der Elektronen ändert sich der Gleichgewichtsabstand R_0 des Bindungspotentials, die Energie $E(R_0)$

an diesem Abstand sowie die Form des Bindungspotentials $E(R - R_0)$. Typischerweise sind angeregte Elektronenzustände weniger stark bindend, also R_0 ist größer, und weicher, also $E(R - R_0)$ ist breiter. Es gibt aber auch Ausnahmen von dieser Regel. Und natürlich ist $E(R_0)$ höher, sonst wäre es ja keine Anregung.

Franck-Condon-Prinzip

Auch für die elektronische Anregung gibt es Auswahlregeln, die wieder durch das Übergangs-Matrixelement bestimmt werden. Man sieht wieder das einfallende elektromagnetische Feld als Störterm und benutzt Fermis Goldene Regel. Gesucht ist dann das Übergangs-Matrixelement D

$$D = \langle \Psi_{\text{final}} | \hat{\mu} | \Psi_{\text{initial}} \rangle \quad (11.3)$$

zwischen den beiden Zuständen $\Psi_{f,i}$ und mit dem Dipol-Operator $\hat{\mu}$. Die Born-Oppenheimer-Näherung erlaubt es nun, die Wellenfunktionen von Elektronen $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ und Kern $\chi(\mathbf{R})$ zu separieren:

$$\Psi = \chi(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad , \quad (11.4)$$

wobei die Kern- (\mathbf{R}) und Elektronen-Koordinaten (\mathbf{r}) jeweils die Koordinate von *allen* Elektronen und Kernen beinhalten und die Kern-Koordinaten \mathbf{R} in der elektronischen Wellenfunktion nur fixer Parameter sind. Damit ist das Übergangs-Matrixelement D

$$D = \iint \chi_f(\mathbf{R}) \phi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{\mu} \chi_i(\mathbf{R}) \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R} \quad . \quad (11.5)$$

Wir teilen den Dipol-Operator $\hat{\mu}$ jetzt auf in einen Teil, der nur auf die Position der negativen Ladungen, also der Elektronen wirkt, und einen Teil, der nur auf die Position der positiven Ladungen, also der Kerne wirkt

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_k = q_e \mathbf{r} + q_k \mathbf{R} \quad . \quad (11.6)$$

Damit erhalten wir

$$D = \langle \chi_f, \phi_f | \hat{\mu}_e | \chi_i \phi_i \rangle + \langle \chi_f, \phi_f | \hat{\mu}_k | \chi_i \phi_i \rangle \quad (11.7)$$

$$= \langle \chi_f | \chi_i \rangle \langle \phi_f | \hat{\mu}_e | \phi_i \rangle + \langle \phi_f | \phi_i \rangle \langle \chi_f | \hat{\mu}_k | \chi_i \rangle \quad . \quad (11.8)$$

Im zweiten Schritt haben wir angenommen, dass die Elektronen-Wellenfunktion $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ nur schwach von \mathbf{R} abhängt. Die Elektronen-Wellenfunktionen ϕ_i sind orthogonal zueinander. Der zweite Summand verschwindet also. Der Vorfaktor vor dem ersten ist nicht Null, weil die Kern-Wellenfunktionen zu verschiedenen Gleichgewichtsabständen gehören. Diesen Faktor

$$F = \langle \chi_f | \chi_i \rangle = \int \chi_f(\mathbf{R}) \chi_i(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (11.9)$$

nennt man *Franck-Condon-Faktor*. Er beschreibt den räumlichen Überlapp der Schwingungs-Wellenfunktion von Ausgangs- und Zielzustand. Da die Übergangsrate proportional zu $|D|^2$ ist, bestimmt sein Betrags-Quadrat die Intensität des Übergangs.

Es macht intuitiv Sinn, dass ein solcher Faktor existieren muss. Bei einer elektronischen Anregung ändert sich die Elektronenwellenfunktion instantan. Die Position von Teilchen mit Masse kann sich aber nicht instantan ändern. Damit ein Übergang stattfinden kann, muss es also möglich sein, dass die Kerne auch im angeregten Zustand an diesem Ort sind. Das Franck-Condon-Integral berechnet gerade diese Möglichkeit.²

Schematisch ist das in der Skizze gezeigt. Der Ausgangszustand für die Absorption eines Photons ist der elektronische Grundzustand und auch der Schwingungs-Grundzustand $\nu = 0$. Typische Schwingungs-Frequenzen sind so, dass $\hbar\omega_{\text{vib}} \gg k_b T$, also schon $\nu = 1$ nicht thermisch angeregt werden kann. Das Bindungspotential im angeregten Zustand ist entlang der Kern-Kern-Koordinate R nach außen verschoben (weniger stark bindend). Seine Form ist näherungsweise gleich zum Grundzustand.

Wir hatten die Schwingungs-Wellenfunktionen $\chi_f(\mathbf{R})$ bereits im letzten Kapitel besprochen. Für harmonische Potentiale sind es Hermite'schen Polynomen. Im elektronischen Grundzustand ist der Kern-Kern-Abstand R also stark um R_0 lokalisiert. Direkt nach der elektronischen Anregung kann sich R aber nicht geändert haben. Optische Übergänge sind *senkrecht* in dieser Skizze. Wir suchen also eine Schwingungs-Wellenfunktion bzw. deren Quantenzahl ν im angeregten elektronischen Zustand, die möglichst viel Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei R_0 hat (aber auch die Geschwindigkeit der Kerne muss übereinstimmen). Im Beispiel ist dies $\nu = 1$. Den Grad der Übereinstimmung gibt der Franck-Condon-Faktor an.

Es gibt damit also keine scharfen Auswahlregeln, nur mehr oder weniger starke Übergänge bei gegebenen $\nu_{\text{final}} = \Delta\nu$. Falls sich der Bindungsabstand überhaupt nicht ändert unter der elektronischen Anregung, dann ist der Übergang

$$\nu = 0 \rightarrow \nu = 0 \quad (11.10)$$

der stärkste. Diesen Übergang nennt man 'zero phonon line' (ZPL), weil keinerlei Schwingungsquanten involviert sind³. Je größer der Unterschied in R_0 , desto weiter verschiebt sich die stärkste Linie zu höheren ν .

Spin-Auswahlregeln

Der elektronische Teil der Wellenfunktion in Gl. 11.4 kann wie immer noch weiter unterteilt werden in seinen räumlichen Anteil ϕ^{Raum} und in den Spin-Anteil ϕ^{Spin} . Der Dipol-Operator $\hat{\mu}$ interagiert nicht mit dem Spin-Anteil. Somit lässt sich das Übergangs-Matrix-Element schreiben als

$$D = \langle \chi_f | \chi_i \rangle \langle \phi_i^{\text{Spin}} | \phi_i^{\text{Spin}} \rangle \langle \phi_f^{\text{Raum}} | \hat{\mu} | \phi_i^{\text{Raum}} \rangle \quad . \quad (11.11)$$

Da die Spin-Wellenfunktionen orthogonal aufeinander sind, dürfen sich bei einem optischen Übergang die Spin-Quantenzahlen nicht ändern, also

$$\Delta S = 0 \quad . \quad (11.12)$$

Übergänge finden nur innerhalb eines 'Systems' statt, also nur zwischen Singulett-Zuständen und nur zwischen Triplet-Zuständen. Störungen wie beispielsweise die Spin-Bahn-Kopplung können diese Regel aufweichen. Man

² Dass sich die Position der Elektronen nicht ändert, wird analog durch $\langle \phi_f | \hat{\mu}_e | \phi_i \rangle \neq 0$ gefordert.

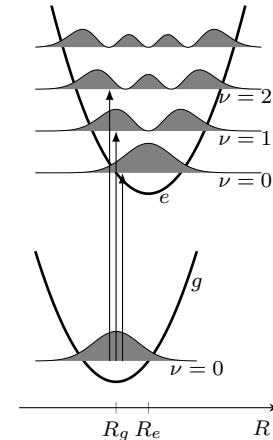


Abbildung 11.2: Die Absorption eines Photons führt zur Anregung der Kern-Kern-Schwingung, wenn die Potentiale gegeneinander verschoben sind.

³ Das Konzept der Phononen wird in der Festkörperphysik eingeführt

spricht dann von 'intersystem crossing'. Allgemein bezeichnet man die Zustände mit S für Singulett und T für Triplet und nummeriert sie mit der Energie aufsteigend durch. Der Grundzustand ist typischerweise ein Singulett, also S0. Fluoreszenz ist der Übergang S1 nach S0. Der Übergang T1 nach S0 ist Spin-verboten. Dies bedeutet aber nur, dass die Übergangsrate von etwa 1/ns auf 1/μs bis 1/s abfällt. Solche Strahlung nennt man Phosphoreszenz. Lumineszenz ist der Oberbegriff für beides.

Unter Umständen überlappen hoch angeregte Schwingungsniveaus eines elektronisch niedrigen Zustands mit niedrigen Schwingungsniveaus eines höher angeregten Zustands gleicher Multiplizität⁴. In solchen Fällen kann der höhere elektronische Zustand in den niedrigeren übergehen. Diesen Prozess nennt man 'internal conversion'.

⁴ gleicher Spin-Quantenzahlen

Fluoreszenz

Fluoreszenz bezeichnet den Prozess, in dem ein Photon von einem Molekül emittiert wird. Dabei geht das Molekül von einem angeregten elektronischen Zustand in einen niedrigeren Zustand über. Der Prozess wird durch die selben Franck-Condon-Faktoren bestimmt und auch hier sind die Übergänge 'senkrecht', also bei unverändertem Kern-Kern-Abstand R .

Allerdings ist die Kopplung der Elektronen an das Lichtfeld ein schwacher Prozess. Dies hat bei der Absorption keinen besonderen Einfluss. Wenn kein Photon absorbiert wird, dann passiert eben nichts und das Molekül verbleibt weiter im Grundzustand mit $\nu = 0$. Vor der Emission ist das Molekül allerdings potentiell in einem Zustand mit $\nu > 0$. In einem solchen Fall kann das Molekül Energie abgeben und in den Schwingungs-Grundzustand des elektronisch angeregten Zustand relaxieren. Die Energie geht in diesen Fällen entweder an die Umgebung oder an andere Schwingungsmoden des Moleküls. In jedem Fall sind diese strahlunglosen Übergänge hin zu $\nu = 0$ etwa um den Faktor 1000 schneller als die Emission eines Photons⁵. Fluoreszenz-Emission geschieht daher immer aus dem Zustand $\nu = 0$. Dies ist die Regel von Kasha.

⁵ 1 Prozess pro 1 ps verglichen mit 1 Prozess pro 1 ns

Spiegelregel

In Kombination mit den zwischen Absorption und Emission identischen Franck-Condon-Faktoren führt Kashas Regel dazu, dass das Fluoreszenz-Spektrum wie das an der zero-phonon line gespiegelte Absorptionsspektrum aussieht⁶. Wenn eine Schwingung mit der Frequenz ω das Spektrum dominiert, dann liegen die Peaks im Spektrum bei

$$E_{abs,n} = E_{00} + n \hbar \omega \quad (11.13)$$

$$E_{fl,n} = E'_{00} - n \hbar \omega \quad . \quad (11.14)$$

⁶ Lakowicz, 2010, Kapitel 1.3.2 und 1.3.3.

Die Energie der zero phonon line E_{00} ist zunächst einmal in Absorption und Emission identisch. Hinzu kommt aber ggf. noch die Stokes-Verschiebung, wenn sich beispielsweise Lösemittel-Moleküle in der Umgebung des fluoreszierenden Moleküls umorientieren, je nach dem in welchem elektronischen Zustand das emittierende Molekül ist.

Nicht nur die spektralen Positionen, sondern auch die Amplitude der Peaks im Absorptionsspektrum $A(\omega)$ und Fluoreszenzspektrum $F(\omega)$ stehen in Beziehung zueinander. Der Grund dafür ist, dass die Einstein-Koeffizienten A_{12} und B_{21} miteinander verwandt sind, oder dass es nur ein Übergangs-Dipolmoment μ gibt, das sowohl die Absorption als auch die Emission bestimmt. Man muss allerdings die Beziehung zwischen dem Übergangs-dipolmoment μ und den Spektren beachten⁷

⁷ Parson, 2015, Kapitel 5.2.

$$A(\omega) \propto \omega_{g,m \rightarrow e,n} |\langle \chi_n | \chi_m \rangle|^2 |\langle \phi_e^{\text{Raum}} | \hat{\mu} | \phi_g^{\text{Raum}} \rangle|^2 \quad (11.15)$$

$$F(\omega) \propto \omega_{e,n \rightarrow g,m}^3 |\langle \chi_m | \chi_n \rangle|^2 |\langle \phi_g^{\text{Raum}} | \hat{\mu} | \phi_e^{\text{Raum}} \rangle|^2 . \quad (11.16)$$

Eigentlich ist das spektrale Integral über eine Linie in $A(\omega)$ bzw. $F(\omega)$ mit einem Übergang und damit einem Franck-Condon-Faktor verbunden. Das Integral hat man unter der Annahme einer Linienform aufgelöst. Dabei verbleibt ein Faktor ω auf der rechten Seite von beiden Gleichungen. Das Fluoreszenzspektrum erhält einen zusätzlichen Faktor von ω^2 aufgrund der optischen Modendichte im dreidimensionalen Raum, wie es im Schwarzkörperspektrum und in der Beziehung zwischen den Einstein-Koeffizienten A_{12} und B_{12} auftritt. Alles zusammengenommen sollte man daher A/ω und F/ω^3 vergleichen.

Stokes-Verschiebung

Vergleicht man Absorptions- und Emissionsspektren wie oben beschrieben, so stellt man fest, dass die Übergangsenergien 0–0 nicht vollständig übereinstimmen. Dies ist die Stokes-Verschiebung. Ihre Amplitude hängt vom Molekül und der Umgebung des Moleküls ab. Wenn ein Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand überführt wird, ändert sich die räumliche Verteilung der Elektronendichte. Dies beeinflusst die Umgebung, z. B. die Lösungsmittelmoleküle, in Position und Orientierung. Unmittelbar nach der Anregung befinden sich die Lösungsmittelmoleküle noch in der Position, die im Grundzustand des Farbstoffmoleküls die geringste Energie liefert. Im angeregten Zustand verschieben sie sich und richten sich neu aus, um die Gesamtenergie zu verringern. Die Fluoreszenzemission findet also in einer anderen elektrischen Umgebung statt als die Absorption, was zu einer Verschiebung der Übergangsenergie, der Stokes-Verschiebung, führt.

Allgemeiner wird nicht nur der Unterschied zwischen den 0–0-Übergängen, sondern auch der Unterschied zwischen den Spitzen der Absorptions- und Emissionsspektren als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Dazu gehört dann auch die Schwingungsrelaxation des Farbstoffmoleküls selbst.

Elektronische Spektren großer Moleküle

Große Moleküle mit vielen Kernen und Elektronen besitzen komplexe Spektren in den optischen Übergängen, insbesondere bei hochauflösender Spektroskopie in der Gasphase⁸. Man kann die beobachteten Spektren aber grob nach der Art, dem Ursprung der angeregten Elektronen klassifizieren.

⁸ In diesem Fall kann man die Doppler-Verbreiterungen nicht vernachlässigen bzw. muss ihren Einfluss eliminieren.

Bindende Elektronen Wenn Elektronen angeregt werden, die besonders relevant für eine Bindung sind, dann führt dies oft zur Dissoziation, also dem Aufbrechen des Moleküls. Das Bindungspotential im elektronisch angeregten Zustand ist dann entweder selbst nicht mehr bindend, oder hat beispielsweise über die Schwingungszustände großen Überlapp mit einem anderen nicht-bindenden Potential. Dissoziation geschieht also nicht durch den direkten Übergang gebunden-frei, sondern über einen Zwischenschritt.

Chromophore Gruppen Ein Chromophor ist ein Farb-Träger. Manche Elektronen-Orbitale zeigen charakteristische Eigenschaften unabhängig davon, wie diese in ein großes Molekül eingebaut sind. Wenn diese Orbitale dann zu Fluoreszenz-Emission führen, dann nennt man sie chromophore Gruppen. Ein Beispiel sind einzelne Atome von Übergangsmetallen (Fe, Ti, Co). Diese zeigen nahezu atomare Spektren, auch wenn sie in größere Moleküle eingebaut sind. Ein anderes Beispiel ist die C=O Doppelbindung oder die C=C Doppelbindung. Diese haben ein charakteristisches Absorptionsspektrum bei einer Wellenlänge von 290 nm bzw. 180 nm, unabhängig vom Rest des Moleküls.

Delokalisierte Elektronen Manchmal ist ein Elektronen-Orbital nicht eine Linearkombination von nur zwei Atom-Orbitalen, sondern es sind mehr Atome an dem Orbital beteiligt. Ein Elektron in einem solchen Orbital ist also nicht mehr an einem Ort, sondern über einen größeren Bereich delokalisiert. Wir hatten das im Zusammenhang mit der Hückel-Methode besprochen. In Benzol beispielsweise wird die σ -Bindung aus den sp^2 -Hybrid-Orbitalen aufgebaut. Die verbleibenden 6 Elektronen in den atomaren p_z -Orbitalen bilden ein delokalisiertes π -Elektronen-System, oft durch einen Kreis in der Mitte des 6-Rings dargestellt. Ein anderes Beispiel sind konjugierte Polymere, also alternierende Einfach- und Doppel-Bindungen in einer Kette von Kohlenstoffatomen. In solchen Fällen ist jedes beteiligte Elektron überall. Elektronen in einem solchen räumlich großen Orbital kann man ähnlich zu einem Teilchen im Kasten beschreiben. Das Orbital bildet das Kasten-Potential. Die Kettenlänge bestimmt die Kastenbreite und, da $E \propto 1/L$, die Lage der Energieniveaus. Lange Moleküle absorbieren und emittieren röter.

Raman-Streuung

Moleküle ohne permanentes Dipolmoment (also beispielsweise homonukleare Moleküle) zeigen im THz-Absorptionsspektrum kein Rotationsspektrum. Moleküle ohne Variation des Dipol-Moments mit der Normal-Koordinate zeigen kein Vibrationsspektrum im Infraroten. Solche Moleküle sind trotzdem spektroskopierbar, nämlich über den Raman-Effekt.

Der Raman-Effekt⁹ ist die *inelastische* Streuung von Licht an Materie, bei der sich also die Frequenz des Lichts ändert. Dies ist im Gegensatz zur Rayleigh-Streuung, die die *elastische* Streuung von Licht beschreibt. Nur wenige Photonen werden inelastisch gestreut. Der Effekt ist daher mit dem Auge nicht wahrzunehmen und man benötigt eine spektral schmale und intensive Lichtquelle, also einen Laser. Diesen scheint man auf bzw. durch die Probe.¹⁰ Im Gegensatz zu den Spektroskopie-Methoden, die wir bisher betrachtete

⁹ nach Chandrasekhara Venkata Raman, 1888–1970

¹⁰ Wir diskutieren hier Raman-Spektroskopie an Gasen. Raman-Streuung an festen Proben wird aber ebenfalls sehr oft zur Charakterisierung von Materialien eingesetzt.

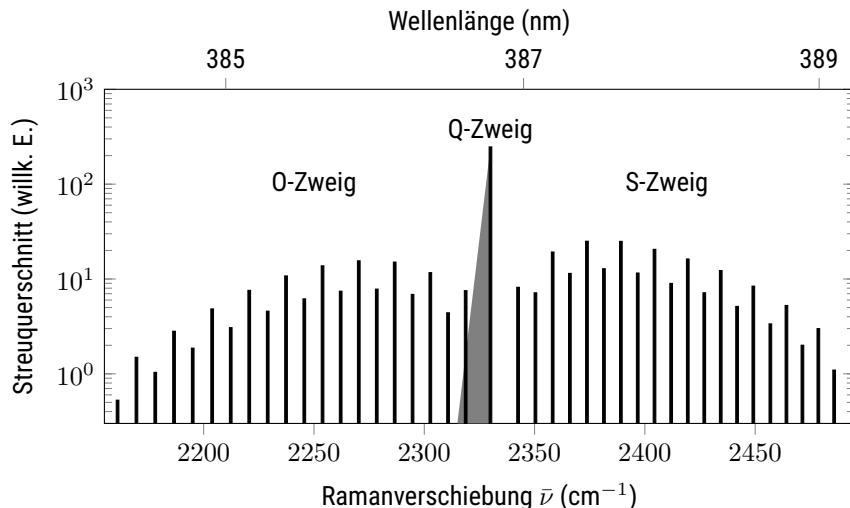


Abbildung 11.3: Raman-Spektrum von N_2 in der Atmosphäre gemessen mit einem Laser der Wellenlänge 354.8 nm. Im Q-Zweig überlappen viele Linien, die hier nur als graue Fläche dargestellt sind. Daten aus Liu und Yi, 2014.

haben, wird hier das Licht *senkrecht zur Stahlrichtung* detektiert. So misst man nur gestreutes Licht, nicht direkt den Laser. In einem hochauflösenden Spektrometer findet man dann bei drei Frequenzbereichen Photonen

- bei der Laser-Frequenz $\bar{\nu}_{\text{laser}}$. Dies ist die elastische Rayleigh-Streuung.
- bei $\bar{\nu} < \bar{\nu}_{\text{laser}}$ inelastisch unter Energieverlust gestreutes Licht. Dies nennt man Stokes-Linie. Sie ist etwa 10^5 mal schwächer als die Rayleigh-Linie.
- bei $\bar{\nu} > \bar{\nu}_{\text{laser}}$ inelastisch unter Energiegewinn gestreutes Licht. Dies nennt man Anti-Stokes-Linie. Sie ist noch einmal 10 bis 100 mal schwächer als die Stokes-Linie.

Die hier als Stokes- bzw. Anti-Stokes-Linie bezeichneten 'Linien' besitzen eine deutliche Struktur, sehr analog zu den Rotations-Vibrations-Spektren und beinhalten die gleiche Information über das Molekül.

Klassische Erklärung des Raman-Effekts

Wir beginnen mit einer klassischen, makroskopischen Erklärung des Raman-Effekts. Das Molekül habe kein permanentes Dipolmoment, sei aber polarisierbar mit der Polarisierbarkeit α . Zunächst vernachlässigen wir auch Rotation und Vibration des Moleküls. Dann ist das induzierte Dipolmoment

$$p_{\text{ind}}(t) = \alpha E(t) = \alpha E_0 \cos \omega_0 t \quad . \quad (11.17)$$

Das Dipolmoment oszilliert also mit der Lichtfrequenz ω_0 . Laut den Maxwell-Gleichungen strahlen bewegte Ladungen elektromagnetische Felder ab, so auch dieses oszillierende Dipolmoment. Dies ist die Rayleigh-Streuung. Genauere Rechnungen zeigen, dass die Intensität proportional zu ω^4 ist. Der Himmel ist also blau, weil blaues Licht besser Rayleigh-Streuung macht.

Nun erlauben wir die Vibration des Moleküls. Die Polarisierbarkeit hängt dann, bei passenden Molekülen, vom Kern-Kern-Abstand R ab. Dies nähern wir in einer Taylor-Reihe

$$\alpha = \alpha(R) = \alpha(R_0) + \frac{\partial \alpha}{\partial R} \Big|_{R_0} (R - R_0) + \dots \quad . \quad (11.18)$$

Der Kern–Kern–Abstand R ändert sich periodisch mit der Schwingungs-Frequenz ω_{vib} und der Amplitude q , also

$$(R - R_0) = q \cos \omega_{\text{vib}} t . \quad (11.19)$$

Nun berechnen wir analog zu oben das induzierte Dipolmoment

$$p_{\text{ind}}(t) = \alpha(t) E(t) \quad (11.20)$$

$$= \alpha(R_0) E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{\partial \alpha}{\partial R} \Big|_{R_0} q E_0 \cos(\omega_{\text{vib}} t) \cos(\omega_0 t) \quad (11.21)$$

$$= \underbrace{\alpha(R_0) E_0 \cos(\omega_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{\partial \alpha}{\partial R} \Big|_{R_0} \frac{q E_0}{2} \left\{ \underbrace{\cos([\omega_0 - \omega_{\text{vib}}]t)}_{\text{Stokes}} + \underbrace{\cos([\omega_0 + \omega_{\text{vib}}]t)}_{\text{Anti-Stokes}} \right\} . \quad (11.22)$$

Das durch das oszillierende Dipolmoment abgestrahlte elektromagnetische Feld liefert wieder die Rayleigh-, jetzt aber auch die Stokes- und Anti-Stokes-Linie.

Allgemein gilt, auch nach 'moderner' Rechnung, dass Schwingungsmoden dann Raman-aktiv sind, wenn die Polarisierbarkeit von R abhängt, also

$$\frac{\partial \alpha}{\partial R} \Big|_{R_0} \neq 0 . \quad (11.23)$$

Dies ist in zweiatomigen Molekülen *immer* der Fall. In mehr-atomigen Molekülen mit *Inversionssymmetrie* sind Raman-Aktivität und IR-Aktivität komplementär. Ein Beispiel dazu ist CO₂. Die symmetrische Strettschwingung ist nicht Infrarot-aktiv, aber im Raman-Spektrum sichtbar. Die asymmetrische Strettschwingung verhält sich genau umgekehrt.

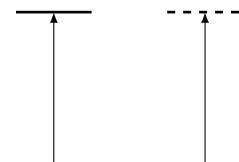
Mikroskopische Überlegungen

Beim Raman-Prozess wechselwirken zwei Photonen mit dem Molekül, das einfallende und das auslaufende. Die quantenmechanische Beschreibung benötigt deshalb eine Störungstheorie zweiter Ordnung. Dies geht hier zu weit, ist aber beispielsweise in Kapitel 17 von Haken und Wolf, 2006 dargestellt. Hier betrachten wir nur qualitative Argumente, die zumindest das Amplitudenverhältnis zwischen Stokes und Anti-Stokes-Linie erklären können. Diese sind nach obigen klassischen Überlegungen ja noch gleich stark.

Atome und Moleküle haben in der Quantenmechanik diskrete Energieniveaus. Photonen passender Frequenz können dann absorbiert werden. In der schematischen Darstellung verbindet ein senkrechter Pfeil zwei Niveaus.

Was passiert mit Photonen unpassender Frequenz? Diese können nicht absorbiert werden, dies würde schließlich die Energieerhaltung verletzen, aber sie werden gestreut. In der schematischen Darstellung zeichnet man dazu einen virtuellen Zustand als strichlierte horizontale Linie an das Ende des 'Photon'-Pfeils. Virtuelle Zustände können nicht bevölkert werden. Es gibt sie ja nicht wirklich. Auf der anderen Seite gibt es die Energie-Zeit-Unschärfe

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar . \quad (11.24)$$



Wenn die Zeitdauer Δt nur klein genug ist, dann muss die Energie-Unschärfe ΔE sehr groß werden. Für sehr kurze Zeiten kann man sozusagen gar nicht wissen, ob das Photon die passende Energie hat. Das kann man quantenmechanisch korrekt mit der Dichtmatrix formulieren. Für uns reicht hier, dass auch 'unpassende' Photonen mit diskreten Niveaus in Atomen oder Molekülen wechselwirken können, wenn auch nur für sehr kurze Zeit, wenige Femtosekunden für sichtbares Licht.

Ein zweiter Gesichtspunkt kommt vom Lorentz-Oszillatoren aus dem letzten Kapitel. Wir können diskrete atomare Übergänge als Lorentz-Oszillatoren beschreiben. Die Absorptionslinie hat das eben die bekannte Lorentz-Form. Sie fällt sehr schnell ab, wenn $|\omega - \omega_0|$ groß wird. Der Oszillatator hat aber auch einen dispersiven Anteil, der den Realteil des Brechungsindexes beschreibt. Dieser fällt viel langsamer ab als der absorptive. Fern von der Resonanz ist er also wichtiger. Wir können uns ein Atom / Molekül fern von der Resonanz als ein kleines Volumen mit einem etwas von Vakuum verschiedenen Brechungsindex vorstellen, das aber nicht absorbiert. Solch eine Brechungsindex-Variation führt aber zu Streuung von Licht.

Nach diesen Vorüberlegungen können wir das Zustandsdiagramm für den Raman-Effekt zeichnen, wenn das Molekül mehrere äquidistante Schwingungszustände hat, die mit der Quantenzahl ν durchnummieriert sind. Der Abstand der Schwingungszustände $\hbar\omega_{\text{vib}}$ ist klein gegen die Energie des Photons $\hbar\omega_0$. Das Photon wird an einem virtuellen Zustand gestreut. Das dabei entstehende zweite Photon wird abgestrahlt und durch den Pfeil nach unten symbolisiert. Dieser Pfeil kann entweder auf den Ausgangszustand $\nu = 0$ zurück gehen. Das ist Rayleigh-Streuung. Oder er endet auf einem höheren Zustand und liefert die Stokes-Linien bei niedrigerer Energie. Die Anti-Stokes-Linien erhält man, wenn man nicht von $\nu = 0$ ausgeht, sondern von einem höheren Zustand, und dann aber bis auf $\nu = 0$ zurück fällt. Damit ist die Energie des auslaufenden Photons größer als die des einfallenden.

Damit lassen sich verschiedene Aspekte des Raman-Effekts erklären: er ist sehr schwach, weil zwei Photonen quasi gleichzeitig ($\Delta t \approx 1 \text{ fs}$) wechselwirken müssen. Die Intensität der Linien ist proportional zur Besetzung der Ausgangs-Schwingungszustände, also entsprechend einem Boltzmann-Faktor

$$\frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \frac{N_{\nu=1}}{N_{\nu=0}} = e^{-\frac{\hbar\omega_{\text{vib}}}{k_B T}} . \quad (11.25)$$

Bei Vibrationsfrequenzen von etwa 1000 cm^{-1} und $k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur ist das Intensitätsverhältnis also $e^{-5} \approx 1/150$. Man kann das Verhältnis der Linien also als lokales Thermometer benutzen.

Die quantenmechanischen Rechnungen ergeben die selben Auswahlregeln wie für die Infrarot-Schwingungsspektroskopie, also

$$\Delta\nu = \pm 1 \quad \text{falls harmonisch, sonst} \quad \pm 1, \pm 2, \dots . \quad (11.26)$$

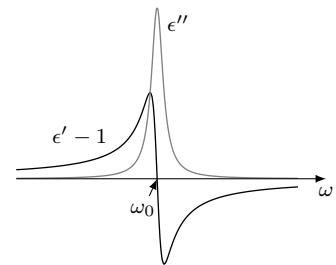


Abbildung 11.4: Der dispersive Anteil des Lorentz-Oszillators fällt langsamer ab als der absorptive.

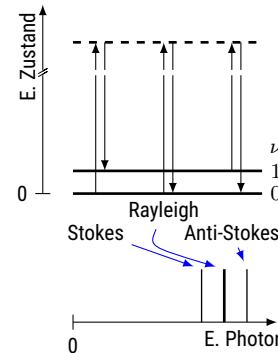


Abbildung 11.5: Stokes- und Anti-Stokes-Streuung über einen virtuellen Zustand (strichliert). Die spektrale Position der Rayleigh-Linie entspricht der des einfallenden Lasers.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Literatur

- Haken, H. und H.C. Wolf (2006). *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer. [↗](#).
- Lakowicz, Joseph R. (2010). *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York, NY: Springer. [↗](#).
- Liu, Fuchao und Fan Yi (2014). "Lidar-measured atmospheric N₂ vibrational-rotational Raman spectra and consequent temperature retrieval". In: *Opt. Express* 22.23, S. 27833–27844. [↗](#).
- Parson, William W. (2015). *Modern optical spectroscopy*. Springer. [↗](#).

Anhang

Anhang A

Addition von Drehimpulsen

Markus Lippitz
5. Oktober 2021

Überblick

Der ausführliche Titel des Kapitels sollte wohl sein 'Eigenwerte und Eigenfunktionen eines Operators, der die Summe von quantenmechanischen Drehimpulsoperatoren ist'. Dieses Thema findet sich in quasi allen Büchern zur Quantenmechanik. Ich folge hier Nolting, 2006, Kap. 5.4. Mit diesem Formalismus kann man beispielsweise die möglichen Werte der Gesamtspin-Quantenzahl S bestimmen, wenn die Orientierung der Einzel-Spins bekannt ist. Oder man kann in der Atomphysik den Gesamt-Drehimpuls-Quantenzahl J aus der Spin-QZ S und der Bahndrehimpuls-QZ L bestimmen. Ebenso erhält man die Eigenfunktionen eines Singulett- oder Triplet-Zustands.

Der Drehimpuls-Operator

In der Quantenmechanik definiert man einen Drehimpuls-Operator \hat{L} , der den Betrag eines Drehimpulses misst, sowie einen Operator \hat{L}_z , der eine der drei Vektor-Komponenten misst. Die Eigenwerte sind

$$\hat{L}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \quad \text{mit } l = 0, 1, \dots \quad (\text{A.1})$$

$$\hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle \quad \text{mit } m = -l, -l+1, \dots, l \quad (\text{A.2})$$

Die Quantenzahl m nennt man auch magnetische Quantenzahl (daher das Symbol), weil die z-Achse in Atomen oft durch die Richtung eines externen Magnetfelds vorgegeben ist.

Die Kommutator-Relationen sind so, dass \hat{L} und \hat{L}_z gleichzeitig messbar sind, aber die einzelnen Vektor-Komponenten nicht. Die Unschärfe in den verbleibenden Komponenten beträgt dann

$$\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{\hbar}{2} \left| \langle \hat{L}_z \rangle \right| \quad (\text{A.3})$$

Man kann sich einen Drehimpuls-Vektor in der Quantenmechanik also als einen Vektor der Länge $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ vorstellen, dessen z-Komponente $\hbar m$ ist. Glücklicherweise ist der Maximalwert von m , also l , immer kleiner als $\sqrt{l(l+1)}$, und $l+1$ immer größer als das. Die x- und y-Komponenten

ist unbekannt, bis auf dass sie gerade die erforderliche Länge des Vektors liefern müssen. Mögliche Werte dieser beiden Komponenten liegen damit auf einem Kreis in der xy-Ebene.

Es gibt nicht nur Vektoren, die einem klassischen Drehimpuls entsprechen, sondern auch anderen Größen, die sich sehr ähnlich einem Drehimpuls verhalten, wie beispielsweise der Spin. Erstere haben immer ganzzahlige Quantenzahlen l, m , letztere können auch halbzahlig sein. Immer ist der Abstand zwischen benachbarten Quantenzahlen aber eins. Ich benutze das Wort Drehimpuls hier immer als Oberbegriff für beides.

Addition von Drehimpulsen

Jetzt haben wir zwei Sätze von Drehimpuls-artigen Operatoren, und kennen deren Eigenwerte und Eigenfunktionen, also

$$\hat{L}_1^2 |l_1, m_1\rangle = \hbar^2 l_1(l_1 + 1) |l_1, m_1\rangle \quad \hat{L}_{z,1} |l_1, m_1\rangle = \hbar m_1 |l_1, m_1\rangle \quad (\text{A.4})$$

$$\hat{L}_2^2 |l_2, m_2\rangle = \hbar^2 l_2(l_2 + 1) |l_2, m_2\rangle \quad \hat{L}_{z,2} |l_2, m_2\rangle = \hbar m_2 |l_2, m_2\rangle \quad (\text{A.5})$$

Wir können dann Summen-Operatoren bilden

$$\hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2 \quad \text{und} \quad \hat{L}_z = \hat{L}_{z,1} + \hat{L}_{z,2} \quad (\text{A.6})$$

Diese neuen Operatoren sind glücklicherweise wieder Drehimpuls-Operatoren, folgen also den üblichen Anforderungen der Quantenmechanik an solche Operatoren in Bezug auf die Kommutator-Relationen und die Form der Eigenwerte. Die Frage ist nun, wie man aus bekannten Eigenwerten l_i, m_i und dazugehörigen Eigenfunktionen auf die neuen Eigenwerten l, m der Summen-Operatoren schließen kann, und welche Werte eigentlich gleichzeitig messbar sind.

Man findet, dass die Gesamt-Länge zusammen mit den beiden Einzel-Längen, aber nur mit der Orientierung des Gesamt-Drehimpulses gleichzeitig messbar ist. Gute¹ Quantenzahlen sind also

$$|l_1, l_2; l, m\rangle \quad (\text{A.7})$$

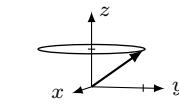


Abbildung A.1: Skizze eines Drehimpulsvektors mit unbekannter xy-Komponente.

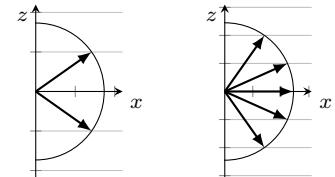


Abbildung A.2: Mögliches Orientierung von Drehimpuls-ähnlichen Vektoren mit $l = 1/2$ (links) und $l = 2$ (rechts). Der Abstand der Hilfslinien beträgt $1/2\hbar$ bzw. $1\hbar$.

¹ 'Gut' ist in diesem Zusammenhang ein Fachbegriff und bedeutet 'Konstante der Bewegung', also unveränderlich.

Die neue Orientierungs-Quantenzahl m ist gerade die Summe der Einzel-Orientierungs-Quantenzahlen

$$m = m_1 + m_2 \quad (\text{A.8})$$

Für die neue Gesamt-Länge gilt

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2 \quad (\text{A.9})$$

Mehr lässt sich dazu leider nicht sagen. Es ist etwas unbefriedigend, die Summe von zwei Vektoren nicht nennen zu können, obwohl man beide Summanden kennt. Allerdings kennt man die Ausgangs-Vektoren nicht vollständig. Die unbekannte xy-Komponenten sind gerade der Ursprung dieses Spielraums im Wert von l .

Beispiel: $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$

Was bedeutet es, dass die guten Quantenzahlen $|l_1, l_2; l, m\rangle$ sind? Ich möchte das mit dem Beispiel der Addition von Bahndrehimpuls \vec{L} und Spin \vec{S} zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} diskutieren (und passe dabei die Bezeichnungen leicht an). Gute Quantenzahlen sind also $|L, S; J, m_J\rangle$. Die großen Buchstaben sind die Quantenzahlen, die die Länge der Vektoren in der Form $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ angeben, m_J ist die magnetische Quantenzahl zu J .

Bei der Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls gibt es einen Energiebeitrag des Spins im Magnetfeld der Bahnbewegung. Klassisch würde dieser vom Winkel zwischen den beiden abhängen. Dieser Winkel ist aber nicht die Quantenzahl, sondern das sich aus \vec{S} , \vec{L} und \vec{J} bildende Dreieck wird vollständig durch die Längen der Seiten bestimmt. Das beinhaltet den Winkel zwischen \vec{S} und \vec{L} , aber auch deren Amplitude. Gleichzeitig ist nur m_J eine gute Quantenzahl. Bei der Wechselwirkung mit einem äußeren Feld spielt also nur die Orientierung von \vec{J} eine Rolle. Die Spitze von \vec{J} kann wieder auf einem Kreis in der xy-Ebene liegen, solange die Länge von \vec{J} erhalten bleibt. Bei \vec{S} und \vec{L} ist nun aber *nur* die Länge eine gute Quantenzahl, die z-Komponenten nicht mehr. Die Spitze von \vec{S} kann damit auf einem Kreis liegen, dessen Symmetriechse durch \vec{J} gegeben ist. Alles andere ist unbekannt, kann nicht gleichzeitig gemessen werden. Insbesondere ist die Aufteilung zwischen m_S und m_L nicht fix, nur die Summe, also m_J .

Beispiel: Addition von zwei Vektoren mit Spin 1/2

Als Beispiel wollen wir die beiden kürzesten Drehimpulse addieren, was die Zeichnungen einfacher macht. Dies entspricht der Addition von zwei Elektronen-Spins zu einem Gesamtspin. Der allgemeine Formalismus folgt dann unten. Es sei

$$l_{1,2} = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad m_{1,2} = \pm \frac{1}{2} \quad (\text{A.10})$$

Welche Werte können nun die Quantenzahlen l und m der Summe annehmen? Die magnetische Quantenzahl $m = m_1 + m_2$ ist einfach und in nebenstehender Tabelle skizziert.

Falls $m_1 = m_2$, also $|m| = 1$, dann muss auch $l = 1$ sein, da l nie kleiner als m sein kann. Dies sind die Zustände² $|l, m\rangle = |1, -1\rangle$ und $|1, +1\rangle$.

Damit verbleiben noch die beiden Fälle $m_1 = -m_2$, also die Diagonale in der Tabelle. Diese müssen die Zustände $|1, 0\rangle$ und $|0, 0\rangle$ bilden. Die Gesamtzahl der Zustände passt schon einmal. Wie oft in der Quantenmechanik, wenn die Zuordnung nicht einfach entschieden werden kann, werden hier wieder die symmetrische und antisymmetrische Superposition der Ausgangszustände, also der Einträge in der Matrix, gebildet. Welche davon wird $|1, 0\rangle$? Die schon gefundenen Zustände $|1, \pm 1\rangle$ sind symmetrisch bei Vertauschen $1 \leftrightarrow 2$, also wird auch $|1, 0\rangle$ symmetrisch sein, also

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{A.11})$$

wobei der Pfeil an Position i das Vorzeichen von m_i anzeigt. Damit gibt es einen anti-symmetrischen Zustand mit $l = 0$, und drei symmetrische mit

	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
$+\frac{1}{2}$	0	1
$-\frac{1}{2}$	-1	0

Abbildung A.3: Die möglichen Kombinationen von m_1 und m_2 zu $m = m_1 + m_2$.

² l_1 und l_2 sind nicht angegeben, weil in diesem Abschnitt immer $1/2$.

$$l = 1$$

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{A.12})$$

$$|1, +1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (\text{A.13})$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{A.14})$$

$$|1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (\text{A.15})$$

Die Vorfaktoren, mit denen man die Zustände auf der linken Seite in der Basis der Zustände auf der rechten Seite darstellen kann, nennt man *Clebsch-Gordan-Koeffizienten*.

Wie kann man sich vorstellen, dass die Addition von zwei Vektoren gleicher Länge aber unterschiedlicher Orientierungs-Quantenzahl m_i einmal zu einem Vektor der Länge Null und einmal zu einem Vektor der beinahe doppelten Länge führt? Ein Teil der Wahrheit sind die nicht gleichzeitig messbaren anderen Vektor-Komponenten.³ Die Spitze beider Vektoren liegt auf einer Kreis. Wenn die Position 'in Phase' ist, dann addieren sie sich zu einem Vektor mit verschwindender z-Komponente und der Länge $\hbar\sqrt{2}$, was in diesem Bild dem Zustand $|1, 0\rangle$ entspricht. Wenn die beiden Ausgangs-Vektoren 'außer Phase' sind, dann addieren sie sich zu Null, ergeben also $|0, 0\rangle$. Bei bekannten, aber unterschiedlichen m_i , also beispielsweise $|\uparrow\downarrow\rangle$ ist also nicht eindeutig, welcher Summenvektor sich ergibt. Die Eigenfunktionen des Summen-Operators \hat{L} sind nur Linearkombinationen aus $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$.

Allgemeiner Fall: Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Im allgemeinen Fall der Addition von zwei Drehimpuls-artigen Vektoren mit den Quantenzahlen l_i und m_i bleiben nur die oben schon genannten Regeln

$$m = m_1 + m_2 \quad (\text{A.16})$$

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2 \quad (\text{A.17})$$

Insgesamt sind es $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$ Eigenfunktionen. Die Parität ist

$$\mathcal{P} = (-1)^{l-l_1-l_2} \quad (\text{A.18})$$

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten zur Darstellung der Eigenfunktionen des Summen-Operators in den Eigenfunktionen der beiden Einzel-Drehimpuls-Operatoren kann man sich mit einer Rekursionsregel herleiten. Einfacher ist es aber, diese nachzuschlagen, beispielsweise in Particle Data Group, 2020, bzw. online [hier](#). Für unsere Zwecke reicht es aber aus, die Faktoren für das obige Spin-1/2-System zu kennen.

Als Beispiel zeigt nebenstehende Abbildung die Koeffizienten für den Fall $l_1 = l_2 = 1$. Die QZ des Gesamt-Drehimpulses sind als J und M bezeichnet. Die Koeffizienten sind, um Platz zu sparen, ohne die Wurzel geschrieben. $-1/3$ ist also als $-\sqrt{1/3}$ zu verstehen, bzw.

$$|J = 0, M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |+1, -1\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |0, 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |-1, +1\rangle \quad (\text{A.19})$$

Man muss also immer eine Linearkombination aus allen Möglichkeiten bilden, die das gewünschte $m = m_1 + m_2$ ergeben.

³ Ein anderer Teil ist 'so ist die QM eben'.

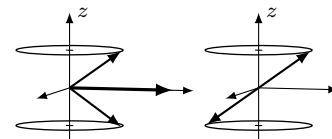


Abbildung A.4: Die Addition von zwei Vektoren $|s = 1/2, m_s = 1/2\rangle$ und $|s = 1/2, m_s = -1/2\rangle$ kann sowohl einen Vektor $|S = 1, m_S = 0\rangle$ ergeben (links) als auch $|S = 0, m_S = 0\rangle$ (rechts).

Notation:	J	J	...	
m_1	m_1	M	M	...
m_1	m_2			Coefficients
.	.			
.	.			

1×1	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & \\ \hline +2 & 2 & 1 \\ \hline +1 & 1 & +1 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1/2 & 1/2 \\ \hline +1 & 0 & 1/2 & 1/2 \\ \hline 0 & +1 & 1/2 & -1/2 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline +1 & 1/6 & 1/2 & 1/3 \\ \hline 0 & 0 & 2/3 & 0-1/3 \\ \hline -1 & +1 & 1/6 & -1/2 & 1/3 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 1 \\ \hline -1 & -1 \\ \hline \end{array}$
			$\begin{array}{ c c } \hline 0-1 & 1/2 & 1/2 & 2 \\ \hline -1 & 0 & 1/2 & -1/2 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline -1 & 1 \\ \hline \end{array}$

Abbildung A.5: Clebsch-Gordan-Koeffizienten für $l_1 = l_2 = 1$. Die QZ des Gesamt-Drehimpulses sind hier als J und M bezeichnet. Aus Particle Data Group, 2020.

Literatur

Nolting, Wolfgang (2006). *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ↗.

Particle Data Group (Aug. 2020). "Review of Particle Physics". In: *Progress of Theoretical and Experimental Physics* 2020.8. ↗.

Literatur

- Albert, David Z. und Rivka Galchen (2009). "Bedroht die Quantenverschränkung Einsteins Theorie?" In: *Spektrum der Wissenschaft*. [↗](#).
- Alderamin (2024). "Quantenradieren wider den Zeitstrom". In: *heise.de*. [↗](#).
- Atkins, Peter W. (2018). *Atkins' physical chemistry*. Eleventh edition. Oxford: Oxford University Press.
- Davisson, Clinton und Lester H Germer (1927). "Diffraction of electrons by a crystal of nickel". In: *Physical review* 30.6, S. 705. [↗](#).
- Demtröder, Wolfgang (2013). *Moleküophysik. theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. 2., überarb. und erw. Aufl. München: Oldenbourg, XVI, 487 S. [↗](#).
- (2014). *Laser spectroscopy 1*. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).
 - (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).
- Einstein, A. (1905a). "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen". In: *Annalen der Physik* 322.8, S. 549–560. [↗](#).
- (1905b). "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt". In: *Annalen der Physik* 322.6, S. 132–148. [↗](#).
 - (1905c). "Zur Elektrodynamik bewegter Körper". In: *Annalen der Physik* 322.10, S. 891–921. [↗](#).
 - (1905d). "Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig?" In: *Annalen der Physik* 323.13, S. 639–641. [↗](#).
- Englert, Berthold-Georg, Marlan O. Scully und Herbert Walther (1995). "Komplementarität und Welle-Teilchen-Dualismus". In: *Spektrum der Wissenschaft*. [↗](#).
- Franklin, Allan und Slobodan Perovic (2023). "Appendix 5: Right Experiment, Wrong Theory: The Stern-Gerlach Experiment". In: *The Stanford Encyclopedia of Philosophy*. Hrsg. von Edward N. Zalta und Uri Nodelman. The Metaphysics Research Lab. [↗](#).
- Gilfrich, JV und LS Birks (1968). "Spectral distribution of X-ray tubes for quantitative X-ray fluorescence analysis". In: *Anal. Chem.* 40.7, S. 1077–1080. [↗](#).
- Haken, H. und H.C. Wolf (2004). *Atom- und Quantenphysik*. Springer. [↗](#).
- (2006). *Moleküophysik und Quantenchemie*. Springer. [↗](#).
- Halliday, David (2020). *Halliday Physik für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge*. Hrsg. von Robert Resnick, Jearl Walker und Stephan W. Koch. Weinheim: Wiley-VCH. [↗](#).
- Harris, Randy (2013). *Moderne Physik*. Pearson. [↗](#).



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International" Lizenz](#).

- Heintze, Joachim (2019). *Band 5: Quantenphysik*. Hrsg. von Peter Bock.
Lehrbuch zur Experimentalphysik. Berlin: Springer. [↗](#).
- Hossenfelder, Sabine (2022). "The Delayed Choice Quantum Eraser, Debunked". In: *Youtube*. [↗](#).
- Knight, Randall Dewey (2023). *Physics for scientists and engineers*. Fifth edition. Pearson. [↗](#).
- Lakowicz, Joseph R. (2010). *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York, NY: Springer. [↗](#).
- Li, G. u. a. (2011). "Direct fit of experimental ro-vibrational intensities to the dipole moment function: Application to HCl". In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 112.10, S. 1543–1550. [↗](#).
- Liu, Fuchao und Fan Yi (2014). "Lidar-measured atmospheric N₂ vibrational-rotational Raman spectra and consequent temperature retrieval". In: *Opt. Express* 22.23, S. 27833–27844. [↗](#).
- Maki, A., W. Quapp und S. Klee (1995). "Intensities of Hot-Band Transitions: HCN Hot Bands". In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 171.2, S. 420–434. [↗](#).
- McQuarrie, Donald A. (2008). *Quantum chemistry*. 2. ed. Sausalito, Calif.: Univ. Science Books, XIII, 690 S.
- Nolting, Wolfgang (2006). *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. [↗](#).
- Parson, William W. (2015). *Modern optical spectroscopy*. Springer. [↗](#).
- Particle Data Group (Aug. 2020). "Review of Particle Physics". In: *Progress of Theoretical and Experimental Physics* 2020.8. [↗](#).
- Reider, Georg A. (2022). *Photonik*. Berlin: Springer Vieweg. [↗](#).
- Segelstein, David J. (1981). "The complex refractive index of water". Magisterarb. University of Missouri-Kansas City. [↗](#).
- Tegmark, Max und John Archibald Wheeler (2001). "100 Jahre Quantentheorie". In: *Spektrum der Wissenschaft*. [↗](#).