

Somit kann man z. B. $a = \sqrt{2/L}$ setzen. (Man könnte auch $a = e^{i\varphi} \sqrt{2/L}$ wählen, mit beliebigem φ .) Damit sind die Energie-Eigenzustände des Teilchens im Kasten gegeben durch

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (27)$$

Die gesuchten Wellenfunktionen sind Sinuswellen, deren Wellenlänge λ die Bedingung $L = n \frac{\lambda}{2}$ erfüllt. Dies ist die Bedingung für stehende Wellen innerhalb des Kastens (vgl. Abb. 15). Die möglichen Energie-Eigenwerte sind

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2. \quad (28)$$

Die Energie eines Teilchens im Kasten kann nur diskrete Werte annehmen, d. h. Werte, die man mit einer ganzen Zahl n numerieren kann. Derartige „Hausnummern“ nennt man **Quantenzahlen**. Handelt es sich beim Teilchen um ein einzelnes Elektron, so nennt man die Wellenfunktion auch **Orbital**; der zu einem Orbital gehörige Energie-Eigenwert – falls es ihn gibt – heißt **Orbitalenergie**.

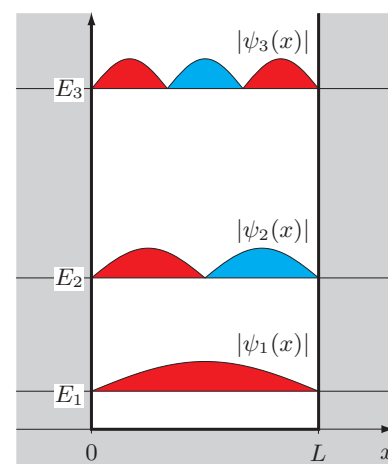


Abbildung 15: Die Energie-Eigenwerte E_n eines Teilchens im eindimensionalen Kasten für $n = 1, 2, 3$. Auf den Energieniveaus sind die Wellenfunktionen ψ_n der zugehörigen Eigenzustände aufgetragen.

Anwendung: π -Elektronen-Anregung in Hexatrien

Hexatrien (Abb. 16) hat sechs π -Elektronen. Das Grundgerüst (Kerne und σ -Elektronen) wollen wir als einen eindimensionalen Kasten der Länge L auffassen. Zum Verständnis des π -Elektronensystems benötigen wir zwei wichtige Prinzipien:

- **Pauli-Prinzip:** Jedes der Orbitale ψ_n kann von maximal zwei Elektronen „benutzt“ (besetzt) werden.
- **Aufbauprinzip:** Die Orbitale ψ_n werden im Grundzustand des Mehr-elektronensystems in der Reihenfolge steigender Energien besetzt.

Der Grundzustand und der erste angeregte Zustand ergeben sich somit in der in Abb. 17 skizzierten Weise. Falls es keine Wechselwirkungen zwischen den Elektronen gibt, ist die Gesamt- π -Elektronenenergie gleich der Summe der Orbitalenergien.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Teilchen im Kasten ist gegeben durch

$$|\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi x}{L} = L \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{L} \right).$$

In Abb. 18 auf der nächsten Seite ist der Verlauf von $|\psi_n(x)|^2$ für die drei untersten Hexatrien-Energieniveaus skizziert, sowie die gesamte π -Elektronendichte; letztere ist gegeben durch die Überlagerung der $|\psi_n(x)|^2$ der einzelnen Elektronen (zwei für $n = 1$, zwei für $n = 2$ und zwei für $n = 3$). Solche Elektronendichten sind wichtig für die Diskussion von elektrophilem und nukleophilem Angriff bei chemischen Reaktionen.

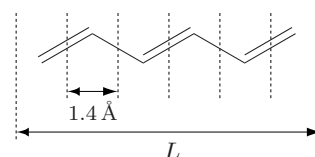


Abbildung 16: Hexatrien

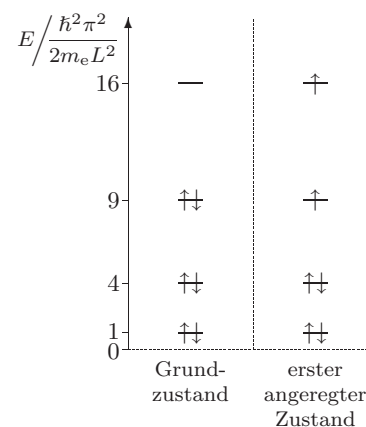


Abbildung 17: Besetzung der Orbitale beim Hexatrien

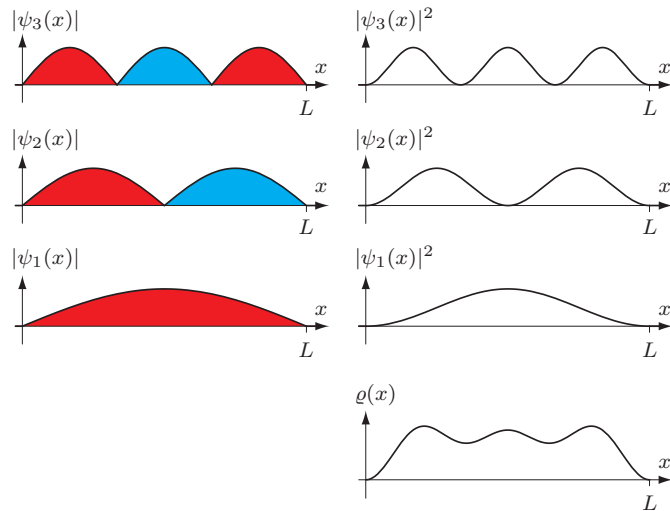


Abbildung 18: Wellenfunktionen $\psi_n(x)$ und Wahrscheinlichkeitsverteilungen $|\psi_n(x)|^2$ für die drei untersten Energie-Eigenzustände eines π -Elektrons in Hexatrien, sowie die daraus resultierende gesamte π -Elektronendichte $\varrho(x)$

ENERGIENIVEAUX

Wie das Beispiel des Teilchens im Kasten zeigt, gibt es bei vielen Quantensystemen nicht für jeden Energiewert Energie-Eigenzustände, sondern nur für eine diskrete Anzahl von ganz bestimmten Energieniveaux. Von großer Bedeutung für die Spektroskopie ist nun die Tatsache, daß ein Quantensystem elektromagnetische Strahlung nur in unmittelbarer Nähe von den Frequenzen ν bzw. Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ absorbieren oder emittieren kann, für die

$$\nu = \frac{|E_{n'} - E_{n''}|}{h} \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\nu} = \frac{|E_{n'} - E_{n''}|}{hc} \quad (29)$$

gilt, wobei $E_{n'}$ und $E_{n''}$ zwei dieser möglichen Energie-Eigenwerte sind. (Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ist der Kehrwert der Wellenlänge λ ; vgl. den entsprechenden Abschnitt im Anhang auf Seite A3.) Jedem Energie-Eigenwert E_n kann man somit eine Frequenz $\nu_n := E_n/h$ bzw. eine Wellenzahl $\tilde{\nu}_n := E_n/hc$, einen sogenannten **Term**, zuordnen. Die Wellenzahl jedes Peaks (oder jeder Linie) in einem Spektrum entspricht also der *Differenz* von zwei solchen Termen $\tilde{\nu}_{n'} - \tilde{\nu}_{n''}$. Diese Tatsache, das **Ritzsche Kombinationsprinzip**, war bereits 1908 – also lange vor der Formulierung der Quantenmechanik – empirisch bekannt. Da jeder Term zu einer Vielzahl von Linien in einem Spektrum beiträgt, kann man mit diesem Prinzip die Komplexität von Spektren erheblich reduzieren.

Bei den Spektroskopikern hat es sich eingebürgert, die Gleichung (29) folgendermaßen zu interpretieren: Das Quantensystem befindet sich in einem Eigenzustand der Energie mit Eigenwert $E_{n''}$. Die elektromagnetische Strahlung der Frequenz ν , mit der das System bestrahlt wird, besteht aus *Photonen* der Energie $h\nu$. Gibt es für das System einen anderen Eigenzustand der Energie mit Eigenwert $E_{n'} > E_{n''}$, welcher Gleichung (29) erfüllt, so wird ein Photon absorbiert und das System macht einen „*Quantensprung*“ in diesen neuen Energie-Eigenzustand (Abb. 19). Umgekehrt kann das System vom höheren Niveau der Energie $E_{n'}$ in das tiefere der Energie $E_{n''}$ „springen“ und dabei ein Photon emittieren. Diese Sichtweise ist sehr anschaulich, läßt sich aber nicht recht eigentlich in den Formalismus der Quantenmechanik einbetten.

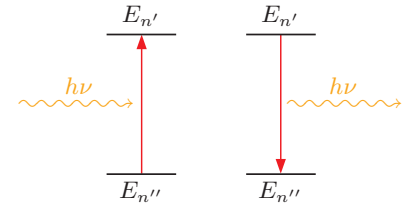


Abbildung 19: Absorption (links) und Emission (rechts) eines Photons

Abb. 3 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Bereiche des elektromagnetischen Spektrums und darüber, welche Freiheitsgrade eines Atoms oder einer Molekel von elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Frequenz beeinflusst werden.

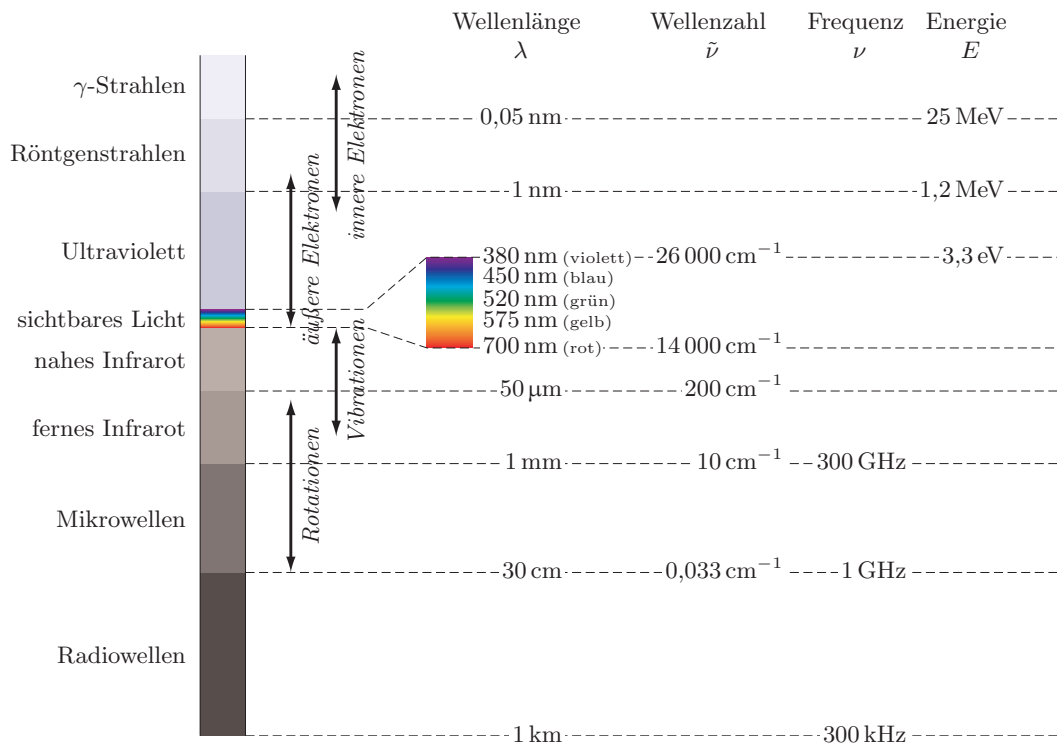


Abbildung 20: Das elektromagnetische Spektrum und die Art der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Atomen und Molekeln.

Spontane Emission. Angeregte Energie-Eigenzustände eines isolierten Atoms oder einer isolierten Molekel sind nicht mehr stabil, sobald das Atom oder die Molekel an das elektromagnetische Strahlungsfeld gekoppelt ist. Solche Zustände „zerfallen“, unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung, spontan in energetisch tiefer liegende Zustände. Der einzige bezüglich spontaner Emission stabile Zustand ist der energetische Grundzustand. Die bei der spontanen Emission ausgesandte elektromagnetische Strahlung ist nicht monochromatisch – der angeregte Zustand ist ja streng genommen kein Energie-Eigenzustand – sondern hat eine gewisse Frequenzunschärfe, die sogenannte **natürliche Linienbreite**. Die damit verbundene Energie-Unschärfe ΔE ist mit der mittleren Lebensdauer τ des angeregten Zustands über die **Energie-Zeit-Unschärferelation** gekoppelt:

$$\tau \Delta E \approx \frac{\hbar}{2}. \quad (30)$$

Je kürzer die Lebensdauer eines angeregten Zustands ist, desto breiter bzw. unschärfer sind die entsprechenden Spektrallinien.

FREIE UND GEBUNDENE ZUSTÄNDE

Beim freien Teilchen und beim Teilchen im Kasten haben wir bezüglich der Energie-Eigenzustände zwei sehr verschiedene Situationen kennengelernt:

- Beim freien Teilchen gibt es ein kontinuierliches Energiespektrum. Die Energie-Eigenfunktionen sind nicht normierbar; d. h. das Teilchen in einem Energie-Eigenzustand kann nach einer Ortsmessung mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem beliebigen Punkt vorgefunden werden. Solche Zustände nennt man **freie** oder **ungebundene Zustände**.
- Beim Teilchen im Kasten kann die Energie nur diskrete Werte annehmen. Die Energie-Eigenfunktionen sind normierbar, d. h. das Teilchen ist in einem bestimmten Raumbereich lokalisiert. Solche Zustände nennt man **gebundene** Zustände. Sie treten typischerweise bei sogenannten **Potentialtöpfen** auf, d. h. bei Potentialen mit einem (lokalen oder globalen) Minimum.

Bei vielen Potentialverläufen können sowohl ungebundene als auch gebundene Zustände auftreten, wie etwa bei einem Kasten mit *endlich* hohen Wänden (Abb. 21):

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq L, \\ V_0 & \text{für } x < 0 \text{ und für } x > L \end{cases}$$

Unterhalb der Energie V_0 ist das Energiespektrum diskret, und die Energie-Eigenfunktionen ähneln denjenigen vom Teilchen im Kasten mit unendlich hohen Wänden. (Man beachte allerdings, daß $\psi(x)$ auch außerhalb des Kastens verschieden von Null ist, also dort, wo sich das Teilchen gemäß klassischer Physik nicht aufhalten kann.) Oberhalb der Energie V_0 ist das Energiespektrum

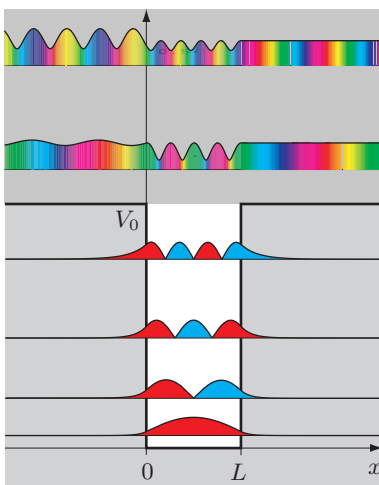


Abbildung 21: Energie-Eigenwerte und -Eigenfunktionen eines Teilchens in einem Kasten mit endlich hohen Wänden. Oberhalb der Energie V_0 ist das Energiespektrum kontinuierlich; für zwei ausgewählte Werte der Energie wurden die zugehörigen Energie-Eigenfunktionen skizziert. Bei den gebundenen Zuständen kann man die Eigenfunktionen durchgehend reell wählen.

kontinuierlich, und die Energie-Eigenfunktionen ähneln denjenigen eines freien Teilchens.

Alle gebundenen Zustände ψ , seien sie nun Energie-Eigenzustände oder nicht, können als Linearkombinationen von gebundenen Energie-Eigenzuständen ausgedrückt werden. Numeriert man diese gebundenen Energie-Eigenzustände ψ_n mit einer Quantenzahl n , so gilt also

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad \text{mit } c_n \in \mathbb{C}. \quad (31)$$

4 Vibration zweikerniger Molekeln

DER HARMONISCHE OSZILLATOR

Als Einführungsbeispiel betrachten wir ein Atom der Masse m , das an eine Oberfläche adsorbiert ist und kleine Schwingungen senkrecht zur Oberfläche ausführt (Abb. 22). Die Bewegungsgleichung für r , die Koordinate in Richtung der Schwingung, ist dann

$$m\ddot{r} = -f \cdot (r - r_e),$$

wobei f eine Federkonstante und r_e die Gleichgewichtsentfernung des Atoms von der Oberfläche bezeichnet. Die Substitution $q := r - r_e$ führt dann auf die Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators

$$\ddot{q} + \omega^2 q = 0 \quad \text{mit } \omega := \sqrt{f/m}, \quad (32)$$

der mit der Kreisfrequenz ω schwingt. Die Lösung dieser Bewegungsgleichung lautet

$$q(t) = a \cos(\omega t + \varphi),$$

wie man z. B. durch Einsetzen nachprüfen kann. a und φ sind durch die Anfangsbedingungen $q(0)$ und $\dot{q}(0)$ festgelegt.

Wegen Arbeit = Kraft \times Weg erhält man für die potentielle Energie der Feder am „Ort“ q :

$$E_{\text{pot}} = \int_0^{E_{\text{pot}}} dE_{\text{pot}} = \int_0^q f q \, dq = \frac{1}{2} f q^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 q^2.$$

Der Umkehrpunkt der Bewegung des Atoms liegt dort, wo die kinetische Energie E_{kin} gleich Null ist, d. h. dort, wo die Gesamtenergie E gleich der potentiellen Energie E_{pot} ist (Abb. 23), denn

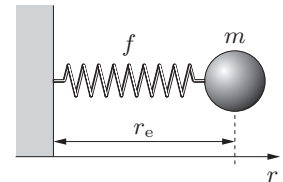


Abbildung 22: Mechanisches Modell für ein an einer Oberfläche adsorbiertes Atom

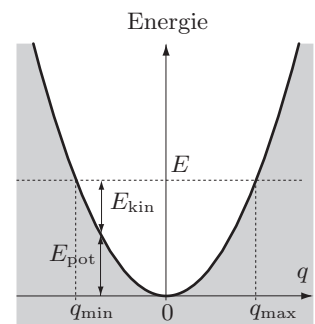


Abbildung 23: Potentielle, kinetische und Gesamtenergie eines klassischen harmonischen Oszillators

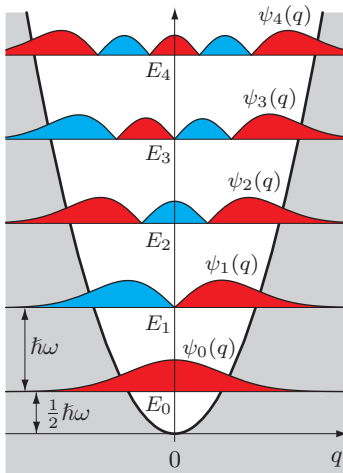


Abbildung 24: Energie-Eigenwerte E_v des eindimensionalen harmonischen Oszillators mit den zugehörigen Eigenfunktionen ψ_v

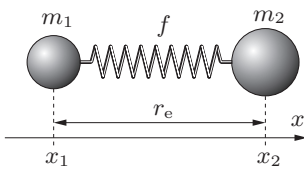


Abbildung 25: Mechanisches Modell für eine zweikernige Molekel

die Gesamtenergie ist konstant und durch die Anfangsbedingung für alle Zeiten festgelegt. Sie ist gleich

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m\omega^2}{2} q^2,$$

was auf den folgenden Hamiltonoperator führt:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{m\omega^2}{2} q^2. \quad (33)$$

Man kann nun zeigen, daß dieser Hamiltonoperator nur diskrete Energie-Eigenwerte E_v zuläßt, die man mit einer sogenannten **Vibrationsquantenzahl** v numeriert. Diese Energie-Eigenwerte sind äquidistant, mit einem Abstand von $\hbar\omega$:

$$E_v = \hbar\omega(v + \frac{1}{2}) \quad \text{mit } v = 0, 1, 2, \dots \quad (34)$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen ψ_v (mit $v = 0, 1, 2, \dots$) sind auf Abb. 24 dargestellt.

EIN MECHANISCHES MODELL FÜR EINE ZWEIKERNIGE MOLEKEL

Für viele Überlegungen genügt eine Karikatur der Molekel, welche annimmt, die Molekel bestehe aus zwei Massepunkten der Masse m_1 bzw. m_2 , welche durch eine Feder mit Federkonstante f gekoppelt sind (Abb. 25). Im Gleichgewicht habe die Feder die Länge r_e . Einfachheitshalber nehmen wir an, daß sich beide Kerne nur entlang der x -Achse bewegen können. Die Bewegungsgleichungen für die Koordinaten x_1 und x_2 der beiden Kerne lauten dann

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{x}_1 &= f \cdot (x_2 - x_1 - r_e) \\ m_2 \ddot{x}_2 &= -f \cdot (x_2 - x_1 - r_e). \end{aligned}$$

Die Position der Kerne ist auch eindeutig festgelegt, wenn man statt der Koordinaten x_1 und x_2 die Koordinate x_G des Schwerpunkts und den Kernabstand r angibt:

$$x_G := \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \quad \text{und} \quad r := x_2 - x_1.$$

Die Bewegungsgleichungen für diese neuen Koordinaten sind gegeben durch

$$\ddot{x}_G = 0 \quad \text{und} \quad \mu \ddot{r} = -f \cdot (r - r_e),$$

wobei