

1

Übergang von der klassischen Physik zur Quantenmechanik

Am Ende des 19. Jahrhunderts war die klassische Physik so weit fortgeschritten, dass viele Wissenschaftler dachten, alle Probleme in der Physik seien gelöst oder würden bald gelöst. Schließlich konnte die klassische Newton'sche Mechanik die Bewegungen von Himmelskörpern vorhersagen; der Elektromagnetismus wurde durch die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben (für eine Übersicht über die Maxwell'schen Gleichungen, siehe [1]). Die Formulierung der Prinzipien der Thermodynamik hatte zum Verständnis der gegenseitigen Umwandlung von Wärme und Arbeit und den Einschränkungen dieser gegenseitigen Umwandlung geführt. Die klassische Optik ermöglichte den Entwurf und Bau wissenschaftlicher Instrumente wie Teleskop und Mikroskop, die beide das Verständnis der physikalischen Welt um uns herum erweiterten.

In der Chemie wurde eine experimentell abgeleitete Klassifizierung der Elemente erreicht (das rudimentäre Periodensystem), obwohl die Natur von Atomen und Molekülen und das Konzept der Beteiligung des Elektrons an chemischen Reaktionen nicht verstanden waren. Die Experimente von Rutherford zeigten, dass das Atom aus sehr kleinen, positiv geladenen und schweren Kernen bestand, die jedes Element identifizierten, und aus Elektronen, die die Kerne umkreisten, und die negative Ladung lieferten, um elektrisch neutrale Atome zu erzeugen. Zu diesem Zeitpunkt stellte sich natürlich die Frage: Warum fallen die Elektronen nicht in den Kern, weil sich doch entgegengesetzte elektrische Ladungen anziehen? Eine planetarische Situation, in der die Elektronen durch Zentrifugalkräfte in Umlaufbahnen gehalten wurden, war aufgrund des (Strahlungs-)Energieverlusts, den ein umlaufendes Elektron erfahren würde, nicht plausibel. Dieses Dilemma war eine der Ursachen für die Entwicklung der Quantenmechanik.

Darüber hinaus gab es andere experimentelle Ergebnisse, die mit der klassischen Physik nicht erklärt werden konnten und die die Entwicklung neuer theoretischer Konzepte erforderten, beispielsweise die Unfähigkeit klassischer Modelle, die Schwarzkörperstrahlung, den photoelektrischen Effekt und die Beobachtung der „Spektrallinien“ in den Emissions- (oder Absorptions-)Spektren von atomarem Wasserstoff zu reproduzieren. Diese experimentellen Ergebnisse stammen aus dem ersten Jahrzehnt des 20. Jahrhunderts und lösten in den 1920er-Jahren eine fast explosive Reaktion in der theoretischen Physik aus, die zur Formulierung der Quantenmechanik führte. Die Namen dieser Physiker – Planck, Heisenberg,

Einstein, Bohr, Born, de Broglie, Dirac, Pauli, Schrödinger und andere – sind unauslöschlich mit neuen theoretischen Modellen verbunden, die die Physik und Chemie revolutionierten.

Diese Entwicklung der Quantentheorie nahm Hunderte von Veröffentlichungen, Briefen und Tausende von Seiten gedruckten Materials ein und kann hier in diesem Buch nicht behandelt werden. Daher präsentiert dieses Buch viele der schwierigen theoretischen Ableitungen als bloße Tatsachen, ohne Beweise oder die zugrunde liegenden Denkprozesse anzuschneiden, da das Ziel der Diskussion in den folgenden Kapiteln die Anwendung der quantenmechanischen Prinzipien auf die Molekularspektroskopie ist. Daher sollten diese Diskussionen als Leitfaden für Studenten des 21. Jahrhunderts zur Akzeptanz quantenmechanischer Prinzipien für ihre Arbeit mit molekularer Spektroskopie ausgelegt werden.

Vor der Diskussion der drei Eckpfeilerexperimenten, die die Quantenmechanik einleiteten – Plancks Schwarzkörperstrahlungskurve, der photoelektrische Effekt und die Beobachtung von Spektrallinien in den Wasserstoffatomspektren – wird elektromagnetische Strahlung (Licht) mittels eines Wellenmodells vorgestellt, das die vorherrschende Art war, dieses Phänomen vor dem 20. Jahrhundert zu betrachten.

1.1 Beschreibung von Licht als elektromagnetische Welle

Wie oben erwähnt, wurde elektromagnetischen Strahlung durch die Maxwell'schen Gleichungen in den frühen 1860er-Jahren als eine Welle beschrieben. Die Lösung dieser Differenzialgleichungen beschreibt Licht als transversale Welle elektrischer und magnetischer Felder. In Abwesenheit von Ladung und elektrischem Strom kann eine solche Welle, die sich im Vakuum in der positiven z -Richtung ausbreitet, durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden:

$$\mathbf{E} = E_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{z} - \omega t) = E_0 \sin(2\pi z/\lambda - 2\pi \nu t), \quad (1.1)$$

$$\mathbf{B} = B_0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{z} - \omega t) = B_0 \sin(2\pi z/\lambda - 2\pi \nu t), \quad (1.2)$$

wobei das elektrische Feld \mathbf{E} und das magnetische Feld \mathbf{B} senkrecht zueinander stehen (siehe Abb. 1.1) und in Phase mit der Winkelfrequenz

$$\omega = 2\pi \nu \quad (1.3)$$

oszillieren, wobei ν die Frequenz der Schwingung ist, und in Einheiten von $\text{s}^{-1} = \text{Hz}$ ausgedrückt wird. In (1.1) und (1.2) ist \mathbf{k} der Wellenvektor der elektromagnetischen Welle, definiert durch (1.4)

$$k = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda. \quad (1.4)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der Strahlung, gemessen in Längeneinheiten, und wird durch den Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wellenbergen (oder Tälern) der elektrischen oder magnetischen Felder definiert. Vektorielle Größen wie

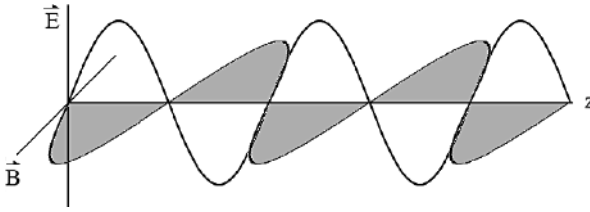


Abb. 1.1 Beschreibung der Ausbreitung einer linear polarisierten elektromagnetischen Welle als Schwingung des elektrischen (\vec{E}) und magnetischen (\vec{B}) Felds.

elektrische oder magnetische Felder sind durch einen Pfeil über dem Symbol gekennzeichnet oder fett-kursiv gedruckt.

Da Licht eine Welle ist, weist es Eigenschaften wie konstruktive und destruktive Interferenz auf. Wenn also Licht auf einen schmalen Spalt trifft, zeigt es ein Beugungsmuster ähnlich dem einer einfachen Wasserwelle, die auf eine Barriere mit einer engen Öffnung fällt. Solche Welleneigenschaften von Licht waren bekannt und daher wurde angenommen, dass Licht nur Welleneigenschaften aufweist, wie durch die Maxwell'sche Gleichung vorhergesagt.

Im Allgemeinen kann jede Wellenbewegung durch ihre Wellenlänge λ , ihre Frequenz ν und ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit charakterisiert werden. Für Licht im Vakuum ist diese Ausbreitungsgeschwindigkeit die Lichtgeschwindigkeit c ($c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$).¹⁾ Im Kontext der Diskussion in den folgenden Kapiteln wird die Wechselwirkung von Licht mit Materie als die Kraft beschrieben, die das elektrische Feld auf die geladenen Teilchen Atome und Moleküle ausübt (siehe Kap. 3). Diese Wechselwirkung bewirkt eine Translation der Ladung. Diese Beschreibung führt zum Konzept des „elektrischen Übergangsmoments“, das als Grundgröße zur Beschreibung der Wahrscheinlichkeit (d. h. der Intensität) eines spektralen Übergangs verwendet wird.

Bei anderen Formen der optischen Spektroskopie (z. B. für alle Erscheinungsformen optischer Aktivität, siehe Kap. 10) muss auch das magnetische Übergangsmoment berücksichtigt werden. Diese Wechselwirkung führt zu einer Translation, gekoppelt mit einer Rotation der Ladung, die eine helikale Ladungsbewegung vermittelt. Diese helikale Bewegung ist das Kennzeichen der optischen Aktivität, da eine Helix per Definition links- oder rechtshändig sein kann.

1.2 Strahlung des Schwarzen Körpers

Aus Sicht eines Spektroskopikers wird elektromagnetische Strahlung von Atomen oder Molekülen erzeugt, die Übergänge zwischen genau definierten stationären Zuständen eingehen. Diese Sichtweise beinhaltet offensichtlich nicht die Erzeugung von Radiowellen oder anderen langwelligen Phänomenen, beispielsweise durch Antennen in der Radiotechnologie, sondern beschreibt ultraviolette, sichtbare und

1) Eine Liste aller Konstanten und deren Werte befindet sich im Anhang A.

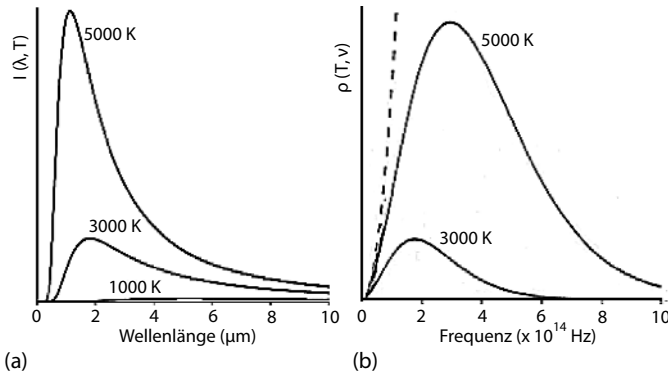


Abb. 1.2 (a) Intensität I der Strahlung von einem Schwarzen Körper in Abhängigkeit von Wellenlänge und Temperatur. (b) Strahlungsdichte einer Schwarzkörperquelle in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur. Die gestrichelte Linie repräsentiert die Strahlungsdichte nach (1.5).

infrarote Strahlung, die Gegenstand dieses Buches sind. Die Atomlinienspektren, die in der analytischen Chemie verwendet werden, beispielsweise das Licht einer Hohlkathodenlampe in der Atomabsorptionsspektroskopie, beruhen auf Übergängen zwischen elektronischen Energiezuständen gasförmiger Metallatome.

Das Licht, das der heiße Faden in einer Glühlampe erzeugt, ist ein weiteres Beispiel für Licht, das von (Metall-)Atomen emittiert wird. Hier muss man sich jedoch mit einer breiten Verteilung hoch angeregter Atome auseinandersetzen, und die Beschreibung der Strahlung eines „Schwarzen Körpers“ war einer der ersten Schritte zum Verständnis der Quantelung von Licht, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

Jedes Material mit einer Temperatur T strahlt elektromagnetische Strahlung gemäß der Gleichung des Schwarzen Körpers aus. Der Begriff „Schwarzer Körper“ bezieht sich auf einen idealisierten Strahler von elektromagnetischen Wellen mit einer Intensität $I(\lambda, T)$ oder Strahlungsdichte $\rho(T, \nu)$ als Funktion der Wellenlänge und der Temperatur. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts war es nicht möglich, mit klassischen physikalischen Modellen die in Abb. 1.2 gezeigten experimentellen Schwarzkörperemissionsprofile als Funktion der Wellenlänge zu beschreiben.

Max Planck versuchte, das beobachtete Emissionsprofil mithilfe der klassischen Theorie auf der Basis von schwingenden atomaren Dipoloszillatoren (Kerne und Elektronen) zu reproduzieren. Dieser Versuch ergab, dass die Strahlungsdichte ρ , die ein klassischer Schwarzer Körper als Funktion von ν und T in ein Frequenzband $d\nu$ abgibt, durch (1.5) beschrieben werden kann:

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi k T \nu^2}{c^3} \quad (1.5)$$

Hier ist k die Boltzmann-Konstante ($k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$). Dieses Ergebnis deutet, dass die Gesamtenergie, die ein Schwarzer Körper nach diesem „klassischen“ Modell ausstrahlt, mit ν^2 zunimmt, wie die gestrichelte Kurve in Abb. 1.2b zeigt. Wenn diese Gleichung korrekt wäre, dann wäre jede Temperatur eines Materials über dem absoluten Nullpunkt unmöglich, da jedes Material über dem absoluten

Temperaturnullpunkt uneingeschränkt Strahlung gemäß (1.5) emittieren und die ausgestrahlte Gesamtenergie unendlich würde. Insbesondere in Richtung einer höheren Frequenz würde immer mehr Strahlung emittiert werden und der Schwarze Körper würde sich augenblicklich auf 0 K abkühlen. Daher wäre jede Temperatur über 0 K unmöglich. (Für eine detailliertere Diskussion dieser „UV-Katastrophe“ siehe Engel und Reid [2].)

Dies steht natürlich im Widerspruch zu experimentellen Ergebnissen und wurde von Max Planck (1901) dadurch gelöst, dass er den Term $1/(e^{h\nu/(kT)} - 1)$ in die Schwarzkörpergleichung einführte, wobei h die Planck'sche Konstante ist:

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi h \nu^2}{c^3} \frac{1}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)} \approx \frac{8\pi h \nu^2}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad \text{für} \quad \frac{h\nu}{kT} \gg 1 \quad (1.6)$$

Die Form des modifizierten Schwarzkörperemissionsprofils nach (1.6) stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Der von Planck eingeführte neue Faktor ist im Grunde genommen eine exponentielle Abklingfunktion, die das gesamte Emissionsprofil zwingt, sich bei hoher Frequenz null zu nähern. Der Zähler des Exponentialausdrucks enthält die Größe $h\nu$, wobei h die Planck'sche Konstante ist ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s). Dieser Zähler impliziert, dass Licht als „Quanten“ oder Lichtteilchen (Photonen) mit der Energie E existiert, wobei

$$E_{\text{Photon}} = h\nu. \quad (1.7)$$

Dies war ein revolutionärer Gedanke, da die Welleneigenschaften des Lichts seit mehr als zwei Jahrhunderte zuvor bekannt und im späten 19. Jahrhundert durch Maxwell's Gleichungen als Funktionen der elektrischen und magnetischen Felder beschrieben waren. Hier ergab sich zum ersten Mal die Erkenntnis, dass je nach Fragestellung zwei unterschiedliche Beschreibungen des Lichts in Bezug auf Wellen und Partikel angebracht waren. Ein ähnlicher „Teilchen-Wellen-Dualismus“ wurde später auch für Materie postuliert und bestätigt. So ist die Arbeit von Planck im frühen 20. Jahrhundert wirklich die Geburtsstunde der Ideen, die zur Formulierung der Quantenmechanik führten.

Im Übrigen ist die Form des Ausdrucks $1/(e^{h\nu/(kT)})$ oder $e^{-h\nu/(kT)}$ in der klassischen physikalischen Chemie nicht unbekannt. Er vergleicht die Energie eines Ereignisses, beispielsweise eines Moleküls, das die Flüssigkeit für die Gasphase verlässt, mit dem Energieinhalt der Umgebung. Zum Beispiel hängt der Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit von einem Faktor $e^{-\Delta H_{\text{vap}}/(RT)}$ ab, wobei ΔH_{vap} die Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeit ist und $RT = NkT$ ist Energie bei der Temperatur T , R ist die Gaskonstante und N ist die Avogadro-Zahl. Ebenso ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur durch äquivalente Ausdrücke gegeben, die die Aktivierungsenergie bzw. die Reaktionsenthalpie im Zähler des Exponenten enthalten. In (1.6) wird die Photonenenergie durch den Energieinhalt des emittierenden Materials dividiert und liefert eine Wahrscheinlichkeit für das Auftreten dieses Ereignisses.

Abbildung 1.2a zeigt, dass die emittierte Gesamtenergie mit zunehmender Temperatur zunimmt und dass sich die Spitzenwellenlänge maximaler Intensität zu einer

niedrigeren Wellenlänge hin verschiebt (Wien'sches Gesetz). Die von einem Schwarzen Körper pro Flächeneinheit und Zeiteinheit in einem Raumwinkel abgestrahlte Gesamtenergie W (die sogenannte Bestrahlungsstärke), über alle Wellenlängen integriert, ist der absoluten Temperatur zur vierten Potenz proportional:

$$\int_0^{\infty} W \, d\lambda = \sigma T^4 \quad (\text{Stefan-Boltzmann-Gesetz}) \quad (1.8)$$

Die Bestrahlungsstärke wird in Einheiten von $W/(m^2 \, s \, sr)$ oder Photonen/ $(m^2 \, s \, sr)$ ausgedrückt. Die Implikation des oben erwähnten Welle-Teilchen-Dualismus wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

1.3 Der photoelektrische Effekt

Im Jahr 1905 berichtete Einstein über experimentelle Ergebnisse, die die Energiequantelung von Licht weiter demonstrierten. In dem photoelektrischen Experiment beleuchtete Licht variabler Farbe (Frequenz) eine in einer evakuierten Röhre enthaltene Photokathode. Eine Anode in derselben Röhre war extern mit der Kathode über einen Strommesser und einer Batterie verbunden. Da die Kathode und die Anode durch ein Vakuum getrennt waren, wurde kein Strom beobachtet, es sei denn, wenn Licht mit einer Frequenz über einer Schwellenfrequenz die Photokathode beleuchtete. Einstein folgerte, dass Lichtteilchen oder Photonen mit einer Frequenz oberhalb dieses Schwellenwerts ausreichende kinetische Energie besitzen, um Elektronen aus den Metallatomen der Photokathode herauszuschlagen. Diese „Photoelektronen“ verlassen die Metalloberfläche mit einer kinetischen Energie E_{kin} :

$$E_{\text{kin}}(\text{Photoelektron}) = E_{\text{Photon}} - \phi = h\nu - \phi. \quad (1.9)$$

Dabei ist ϕ die Austrittsarbeit oder die Energie, die erforderlich ist, um ein Elektron aus den Metallatomen zu entfernen. Diese Energie ist im Grunde die Ionisierungsenergie eines Atoms multipliziert mit der Avogadro-Konstante. Darüber hinaus berichtete Einstein, dass der durch die Bestrahlung der Photokathode erzeugte Photostrom proportional zur Lichtintensität oder zur Anzahl der Photonen war. Eine Erhöhung der Lichtintensität mit einer Frequenz unterhalb des Schwellenwerts erzeugte jedoch keinen Photostrom. Dies lieferte einen weiteren Beweis für (1.9).

Dieses Experiment zeigte weiter, dass Licht einen Teilchencharakter hat, wo die kinetischen Energie der Photonen durch (1.7) gegeben ist. Dies führte weiterhin zum Konzept des Welle-Teilchen-Dualismus des Lichts. Später theoretisierte de Broglie, dass der Impuls p eines Photons durch

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.10)$$

gegeben sei. Gleichung (1.10) ist als De-Broglie-Gleichung bekannt. Der Welle-Teilchen-Dualismus wurde später (1927) auch für bewegte Massen durch das Elektronenbeugungsexperiment von Davisson und Germer bestätigt. In diesem Experiment wurde ein Elektronenstrahl durch ein Atomgitter gebeugt und erzeugte ein

deutliches Interferenzmuster, das darauf hindeutete, dass sich bewegende Elektronen Welleneigenschaften zeigten. Der Welle-Teilchen-Dualismus von Photonen und bewegter Materie kann wie folgt zusammengefasst werden:

Die Welleneigenschaften von Photonen werden durch Beugungsexperimente manifestiert und durch die Maxwell-Gleichung zusammengefasst. Wie bei jeder Wellenausbreitung ist die Lichtgeschwindigkeit c durch die Gleichung

$$c = \lambda \nu = \frac{\nu}{\tilde{\nu}} \quad (1.11)$$

definiert, wobei λ die Wellenlänge (ausgedrückt in m) und ν die Frequenz (ausgedrückt in $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$) der Welle ist. c hat einen Wert von $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$.

Die Größe $\tilde{\nu}$ wird als die Wellenzahl der Strahlung (in Einheiten von m^{-1}) bezeichnet, die angibt, wie viele Wellenzyklen pro Längeneinheit auftreten:

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda . \quad (1.12)$$

Die (kinetische) Energie eines Photons ist durch

$$E = h\nu = hc/\lambda = \hbar\omega \quad (1.13)$$

gegeben, wobei $\hbar = h/(2\pi)$ und ω , die Winkelfrequenz, durch $\omega = 2\pi\nu$ definiert sind.

Aus der klassischen Definition des Impulses

$$p = mv \quad \text{oder} \quad p = mc \quad (1.14)$$

folgt, dass die Photonenmasse durch

$$m_{\text{Photon}} = p/c = h/(c\lambda) \quad (1.15)$$

gegeben ist. Dabei soll man beachten, dass sich Photonen nur mit Lichtgeschwindigkeit bewegen können, und dass die Photonenmasse nur bei der Lichtgeschwindigkeit c definiert ist. Daher hat ein Photon die Ruhemasse m_0 gleich null.

Materieteilchen haben dagegen eine von null verschiedene Ruhemasse, die üblicherweise als ihre Masse bezeichnet wird. Diese Masse ist jedoch eine Funktion der Geschwindigkeit und sollte als m_v bezeichnet werden, definiert durch

$$m_v = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v^2/c^2)}} . \quad (1.16)$$

Beispiel 1.1: Berechnung der Masse eines Elektrons, das sich mit 99,0 % der Lichtgeschwindigkeit bewegt. (Solche Geschwindigkeiten können in einem Synchrotron leicht erreicht werden.)

Nach (1.16) ist die Masse m_v eines Elektrons bei $v = 0,99c$

$$m_v = \frac{9,109 \cdot 10^{-31}}{\sqrt{1 - (0,99c^2/c^2)}} = \frac{9,109 \cdot 10^{-31}}{\sqrt{1 - (0,990)^2}} = \frac{9,109 \cdot 10^{-31}}{\sqrt{0,0199}} = \frac{9,109 \cdot 10^{-31}}{0,141} = 6,457 \cdot 10^{-30} \text{ kg} \quad (\text{B1.1-1})$$

Das Elektron hat bei 99 % der Lichtgeschwindigkeit eine Masse von etwa dem Siebenfachen seiner Ruhemasse.

Gleichung (1.16) zeigt, dass die Masse aller Materieteilchen unendlich wird, wenn sie auf Lichtgeschwindigkeit beschleunigt wird. Ihre kinetische Energie bei der Geschwindigkeit v (weit entfernt von der Lichtgeschwindigkeit) ist durch den klassischen Ausdruck

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (1.17)$$

gegeben. Die Diskussion der letzten Absätze zeigt, dass zu Beginn des 20. Jahrhunderts experimentelle Beweise angehäuft wurden, die auf die Notwendigkeit hinwiesen, einige Aspekte der klassischen Physik neu zu definieren. Das nächste dieser Experimente, das zur Formulierung der Quantenmechanik führte, war die Beobachtung von „Spektrallinien“ in den Absorptions- und Emissionsspektren des Wasserstoffatoms.

1.4 Absorptions- und Emissionsspektren von Wasserstoffatomen

In den letzten Jahrzehnten des 19. und des ersten Jahrzehnts des 20. Jahrhunderts stellten mehrere Forscher fest, dass Wasserstoffatome, die in Gasentladungslampen erzeugt wurden, Licht in diskreten Farben und nicht in einem breiten Lichtkontinuum (wie in Abb. 1.2a) emittieren. Dies ist in Abb. 1.3 für den ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich schematisch dargestellt. Diese Beobachtungen gingen den in den vorangegangenen beiden Abschnitten diskutierten Bemühungen voraus und können daher als am einflussreichsten für die Entwicklung der Verbindung zwischen Spektroskopie und Quantenmechanik angesehen werden.

Diese Experimente zeigten, dass das Wasserstoffatom in bestimmten „Energiezuständen“ oder „stationären Zuständen“ existieren kann. Diese Zustände können Prozesse durchlaufen, die als „Übergänge“ bezeichnet werden. Wenn das Atom einen solchen Übergang von einem höheren oder stärker angeregten Zustand in einen niedrigeren oder weniger angeregten Zustand vollzieht, wird die Energiedifferenz

zwischen den Zuständen als Photon mit einer Energie emittiert, die der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen entspricht:

$$\Delta E_{\text{Molekül}} = E_f - E_i = E_{\text{Photon}} = h\nu = hc/\lambda . \quad (1.18)$$

Hier bezeichnet der Index f den endgültigen und der Index i den anfänglichen (Energie-)Zustand des Atoms (oder Moleküls). Ein solcher Vorgang wird als „Emission“ eines Photons bezeichnet. Ebenso ist ein Absorptionsprozess ein Prozess, bei dem das Atom einen Übergang von einem Zustand niedrigerer zu einem Zustand höherer Energie durchläuft, wobei die Energiedifferenz durch ein Photon bereitgestellt wird, das in dem Prozess vernichtet wird. Absorptions- und Emissionsprozesse werden zusammenfassend als Übergänge zwischen stationären Zuständen bezeichnet und stehen in direktem Zusammenhang mit der Vernichtung bzw. Erzeugung eines Photons.

Die Wellenlängen oder Energien der Wasserstoffemissions- oder -absorptions-experimente wurden durch eine empirische Gleichung angepasst, die als Rydberg-Gleichung bekannt ist und die Energiezustände des Wasserstoffatoms als

$$E(n) = -R_y/n^2 \quad (1.19)$$

beschreibt. In dieser Gleichung ist n eine ganzzahlige „Quantenzahl“ (> 0) und R_y ist die Rydberg-Konstante ($R_y = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J}$). Diese Gleichung impliziert, dass die Energie des Wasserstoffatoms keine willkürlichen Energiewerte annehmen kann, sondern nur „gequantelte“ Energieniveaus, $E(n)$. Diese Beobachtung führte zu den Vorstellungen von Elektronen in stationären, planetarischen Bahnen um den Kern, die jedoch im Widerspruch zu den zu Beginn dieses Kapitels erörterten Kenntnissen der Elektrodynamik standen.

Das Energieniveaudiagramm nach (1.19) ist in Abb. 1.4 dargestellt. Hier ist die Vorzeichenkonvention wie folgt. Wir nehmen an, dass der niedrigste Energie- oder Grundzustand des Wasserstoffatoms bei $n = 1$ liegt. Für $n = \infty$ ist die Energie des Atoms null, da das Elektron nicht mehr mit dem Kern assoziiert ist; daher ist ihre Wechselwirkungsenergie null.

Gleichung (1.19) liefert eine Erklärung des Wasserstoffatomemissionsspektrums. Nach (1.19) kann die Energie eines Photons, oder die Energiedifferenz der Atomenergieniveaus, zwischen zwei beliebigen Zuständen n_f und n_i als

$$E_{\text{Photon}} = \Delta E_{\text{Atom}} = E_f - E_i = -R_y \left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right] \quad (1.20)$$

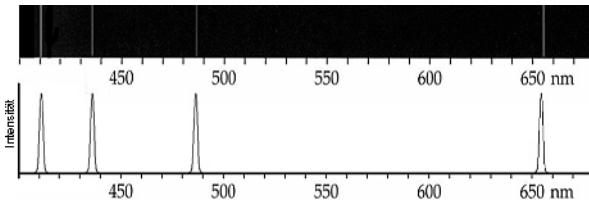


Abb. 1.3 Teil des Emissionsspektrums des Wasserstoffatoms im sichtbaren Spektralbereich, hier als Linienspektrum und als Emissionsspektrum dargestellt.

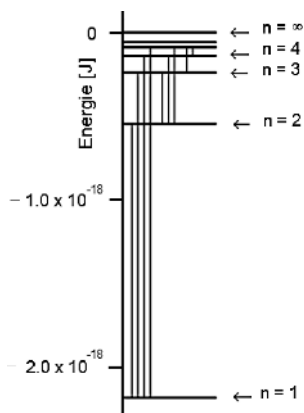


Abb. 1.4 Energieniveaudiagramm des Wasserstoffatoms. Übergänge zwischen Energieniveaus sind durch vertikale Linien angedeutet.

geschrieben werden. An dieser Stelle kann ein Beispiel 1.2 angebracht sein, um zu demonstrieren, wie diese empirisch abgeleitete Gleichung die Energie, Wellenlänge und Wellenzahl des von Wasserstoffatomen emittierten Lichts vorhersagt. Dieses Beispiel führt auch ein allgemeines Problem ein, nämlich das von Einheiten. Obwohl es eine internationale Vereinbarung darüber gibt, welche Einheiten (das Système International d'unités oder SI-Einheiten) zur Beschreibung von spektralen Übergängen verwendet werden sollen, besteht das Problem darin, dass sie nur von wenigen Personen verwendet werden. In diesem Buch werden alle Anstrengungen unternommen, SI-Einheiten zu verwenden oder zumindest an die Umrechnung auf andere Einheiten zu erinnern.

Die hier verwendeten Vorzeichenkonventionen ähneln denen in der Thermodynamik, wo ein Prozess mit einem niedrigeren Endenergiezustand als dem des Anfangszustands als „exothermer“ Prozess bezeichnet wird, bei dem Wärme oder Energie verloren geht. In Beispiel 1.2 geht die Energie als Photon verloren und wird als Emissionsübergang bezeichnet. Bei der Beschreibung eines Absorptionsprozesses ist die Energiedifferenz des Atoms negativ, $\Delta E_{\text{Atom}} < 0$, d. h., das Atom hat Energie gewonnen („endothermer“ Prozess in der Thermodynamik). Wenn man dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1.2 folgt, würde dies zu einer negativen Wellenlänge des Photons führen, was natürlich physikalisch bedeutungslos ist, und man muss bedenken, dass das negative ΔE_{Atom} die Absorption eines Photons bedeutet.

Beispiel 1.2: Berechnung von Energie, Frequenz, Wellenlänge und Wellenzahl eines Photons, das von einem Wasserstoffatom emittiert wird, das einen Übergang von $n = 6$ nach $n = 2$ durchläuft.

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen des Wasserstoffatoms ist durch

$$\Delta E_{\text{Atom}} = E_f - E_i = -R_y \left[\frac{1}{6^2} - \frac{1}{2^2} \right] = R_y \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{36} \right] = 0,2222 R_y \quad (\text{B1.2-1})$$

gegeben. Unter Verwendung des oben angegebenen Wertes der Rydberg-Konstante, $R_y = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, beträgt die Energiedifferenz

$$\Delta E_{\text{Atom}} = 4,842 \cdot 10^{-19} \text{ J} . \quad (\text{B1.2-2})$$

Mit (1.12), $\Delta E = E_{\text{Photon}} = h\nu = hc/\lambda$, wird die Frequenz ν ermittelt:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{4,842 \cdot 10^{-19}}{6,626 \cdot 10^{-34}} = 7,308 \cdot 10^{15} \quad \frac{\text{J}}{\text{J s}} = \text{s}^{-1} = \text{Hz} . \quad (\text{B1.2-3})$$

Die Wellenlänge eines solchen Photons ist durch (1.7) gegeben:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{hc}{E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{4,842 \cdot 10^{-19}} = 4,102 \cdot 10^{-7} \quad \frac{\text{J s m}}{\text{J s}} = \text{m} \\ &= 410,2 \text{ nm} , \end{aligned} \quad (\text{B1.2-4})$$

d.h. ein Photon im ultravioletten Wellenlängenbereich. Schließlich ist die Wellenzahl dieses Photons

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{4,102 \cdot 10^{-7}} = 2,438 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} . \quad (\text{B1.2-5})$$

Dies ist ein Fall, in dem die SI-Einheiten selten verwendet werden. Ergebnisse für die Wellenzahl werden gewöhnlich von Spektroskopikern in Einheiten von cm^{-1} angegeben, wobei $1 \text{ m}^{-1} = 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Dementsprechend wird das Ergebnis in (B1.2-5) als $\tilde{\nu} = 2,438 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ oder ungefähr $24\,380 \text{ cm}^{-1}$ angegeben.

1.5 Molekülspektroskopie

Beispiel 1.2 im vorherigen Abschnitt beschreibt einen Emissionsprozess in der *Atomspektroskopie*, ein Thema, das in diesem Buch nur kurz behandelt wird (Kap. 9). Die molekulare Spektroskopie ist ein Wissenschaftszweig, in dem die Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung und Molekülen untersucht werden, wobei die Moleküle in gequantelten, stationären Energiezuständen vorliegen, die denen, im vorherigen Abschnitt diskutierten ähnlich sind. Diese Energiezustände können entweder auf Übergänge von Elektronen in unterschiedliche Energieniveaus oder auf Schwingungs-, Rotations- oder Spinenergieniveaus zurückzuführen sein. Daher wird die Molekülspektroskopie häufig nach den Wellenlängenbereichen der elektromagnetischen Strahlung (beispielsweise Mikrowellen- oder Infrarotspektroskopie) oder nach Änderungen der Energieniveaus der molekularen Systeme klassifiziert. Dies ist in Tab. 1.1 zusammengefasst, und die Umwandlung von Wellenlängen und Energien wurde in (1.11)–(1.15) diskutiert.

In Tab. 1.1 stehen NMR und EPR für kernmagnetische bzw. elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie. Bei diesen beiden spektroskopischen Methoden

Tab. 1.1 Photonenenergien und spektroskopische Bereiche^{a)}.

Wellenbereich	ν_{Photon}	λ_{Photon}	$E_{\text{Photon}} [\text{J}]$	$E_{\text{Photon}} [\text{kJ/mol}]$	$E_{\text{Photon}} [\text{m}^{-1}]$	Übergänge
Radio	750 MHz	0,4 m	$5 \cdot 10^{-25}$	$3 \cdot 10^{-4}$	2,5	NMR ^{b)}
Mikrowellen	3 GHz	10 cm	$2 \cdot 10^{-24}$	0,001	10	EPR ^{b)}
Mikrowellen	30 GHz	1 cm	$2 \cdot 10^{-23}$	0,012	100	Rotationsanregung
Infrarot	$3 \cdot 10^{13}$ Hz	10 μm	$2 \cdot 10^{-20}$	12	10^5	Schwingungsanregung
UV/Vis	10^{15} Hz	300 nm	$6 \cdot 10^{-19}$	360	$3 \cdot 10^6$	Elektronische Anregung
Röntgen	10^{18} Hz	0,3 nm	$6 \cdot 10^{-16}$	$3,6 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^9$	Röntgenabsorption

a) Informationen zur Energieumrechnung finden Sie in Anhang A.

b) Die Resonanzfrequenz in der NMR und EPR hängt von der magnetischen Feldstärke ab.

hängt die Übergangsenergie eines Protonen- oder Elektronenspins von der angelegten Magnetfeldstärke ab. Alle in Tab. 1.1 aufgeführten Techniken können durch Absorptionsprozesse beschrieben werden, obwohl auch andere Beschreibungen, wie z. B. die Magnetisierung in der NMR, möglich sind. Wie aus Tab. 1.1 hervorgeht, liegen die Photonenenergien zwischen 10^{-16} und 10^{-25} J/Photon oder zwischen etwa 10^{-4} und 10^5 kJ/(mol Photonen). Wenn man bedenkt, dass die Bindungsenergie einer typischen chemischen (Einfach-)Bindung etwa 250–400 kJ/mol beträgt, zeigt sich, dass ultraviolette Photonen genügend Energie haben, um chemische Bindungen aufzubrechen oder Moleküle zu ionisieren. In diesem Buch werden aber hauptsächlich energiearme Photonenwechselwirkungen diskutiert, die Übergänge in Spinzuständen, Rotations-, Vibrations- und elektronischen (vibronischen) Energieniveaus verursachen.

Die meisten der zu diskutierenden spektroskopischen Prozesse sind Absorptions- oder Emissionsprozesse gemäß (1.18):

$$\Delta E_{\text{Molekül}} = E_f - E_i = E_{\text{Photon}} = h\nu = hc/\lambda. \quad (1.18)$$

Es treten jedoch andere Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie auf, selbst wenn sich die Wellenlänge des einfallenden Lichts stark von der spezifischen Wellenlänge unterscheidet, bei der ein Übergang auftritt. Deshalb gibt es eine allgemeinere Klassifizierung der Spektroskopie als die, die allein durch den Wellenlängenbereich gegeben ist, nämlich eine Unterscheidung zwischen Resonanz- und Nichtresonanzeffekten (off resonance). Viele der in diesem Buch beschriebenen und diskutierten Effekte werden als Resonanzwechselwirkungen beobachtet, bei denen das einfallende Licht tatsächlich die exakte Energie des fraglichen molekularen Übergangs besitzt. Beispiele für solche Resonanzwechselwirkungen sind die IR- und UV/Vis-Absorptionsspektroskopie, die Mikrowellenspektroskopie oder die NMR-Spektroskopie.

Die „nicht resonanten“ Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie führen zu bekannten Phänomenen wie dem Brechungsindex von dielektrischen Materialien. Diese Wechselwirkungen entstehen, weil die elektromagnetische Strahlung auch bei Frequenzen außerhalb der Resonanz eine Kraft auf die geladenen Materieteilchen ausübt. Diese Kraft bewirkt eine Zunahme der Be-

wegungsamplitude dieser Teilchen. Wenn die Lichtfrequenz die Übergangsenergie zwischen zwei Zuständen erreicht, tritt ein Effekt auf, der als anomale Dispersion des Brechungsindex bekannt ist. Diese anomale Dispersion des Brechungsindex geht immer mit einem Absorptionsprozess einher. Dieses Phänomen ermöglicht es, die Wechselwirkung von Licht entweder in einer Absorptions- oder einer Dispersionsmessung zu beobachten, da die beiden Effekte durch eine mathematische Beziehung miteinander in Beziehung stehen, die als Kramers-Kronig-Transformation bekannt ist. Auf diesen Aspekt wird später noch näher eingegangen (siehe Kap. 5).

Der normale (nicht resonante) Raman-Effekt ist ein Phänomen, das sich auch am besten anhand von Nichtresonanzmodellen beschreiben lässt, da die Raman-Streuung durch Wellenlängen angeregt werden kann, die von Molekülen nicht absorbiert werden. Eine Diskussion von nicht resonanten Effekten verbindet viele bekannte Aspekte der klassischen Optik und Spektroskopie.

1.6 Zusammenfassung

Die Beobachtung des photoelektrischen Effekts und der Absorptions-/Emissionsspektren des Wasserstoffatoms sowie die Modifikationen, die zur Formulierung der Schwarzkörperemissionstheorie erforderlich waren, waren die Auslöser, die die Entwicklung der Quantenmechanik forcierten. Wie in der Einleitung ausgeführt, basiert die Entwicklung der Quantenmechanik eher auf Postulaten als auf Axiomen. Die Form einiger dieser Postulate kann aus anderen Prinzipien visualisiert werden, aber ihre Annahme als „die Wahrheit“ beruhte auf der Tatsache, dass sie die richtigen Ergebnisse erbringen.

Aufgaben

Aufgabe 1.1

Was ist die maximale Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung, die ein H-Atom im $n = 2$ -Zustand ionisieren kann?

Aufgabe 1.2

Warum kann jedes Photon mit einer Wellenlänge unter dem in Aufgabe 1.1 erhaltenen Grenzwert das H-Atom ionisieren, während in der Spektroskopie normalerweise nur ein Photon mit der richtigen Energie einen Übergang verursachen kann?

Aufgabe 1.3

Angenommen, Sie führen das Experiment in Aufgabe 1.1 mit Licht durch, dessen Wellenlänge 10 nm unter dem in Aufgabe 1.1 berechneten Wert liegt. Was ist die kinetische Energie der erzeugten Photoelektronen?

Aufgabe 1.4

Wie schnell ist das Elektron in Aufgabe 1.3?

Aufgabe 1.5

Berechnen Sie unter Verwendung der De-Broglie-Beziehung für Materiewellen die Geschwindigkeit, auf die ein Elektron beschleunigt werden muss, sodass seine Wellenlänge 10 nm beträgt.

Aufgabe 1.6

Wie viel Prozent der Lichtgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit in Aufgabe 1.5?

Aufgabe 1.7

Was ist die relativistische Masse des Elektrons in Aufgabe 1.5?

Aufgabe 1.8

Bei welcher Geschwindigkeit ist die Wellenlänge eines Elektrons 30 nm?

Aufgabe 1.9

Wie groß ist der Impuls eines solchen Elektrons in Aufgabe 1.8?

Aufgabe 1.10

Wie groß ist die Masse eines Photons mit einer Wellenlänge von 30 nm?

Aufgabe 1.11

Wie groß ist der Impuls des Photons in Aufgabe 1.10?

Aufgabe 1.12

Vergleichen und kommentieren Sie die Massen und Impulse der sich bewegenden Teilchen in den Aufgaben 1.8–1.11.

Aufgabe 1.13

„Frequenzverdopplung“ oder „second harmonic generation (SHG)“ ist ein optischer Trick (Anhang C), bei dem zwei Photonen derselben Wellenlänge zu einem neuen Photon zusammengedrückt werden, während die Energie erhalten bleibt. Berechnen Sie die Wellenlänge des Photons, das durch Frequenzverdopplung zweier Photonen mit $\lambda = 1064 \text{ nm}$ erzeugt wird.

Aufgabe 1.14

„Summenfrequenzerzeugung“ oder „sum frequency generation (SFG)“ ist ein weiterer optischer Trick (Anhang C), bei dem zwei Photonen unterschiedlicher Wellenlänge in ein neues Photon gequetscht werden, während die Energie erhalten bleibt. Berechnen Sie die Wellenlänge des SFG-Photons, das aus der Kombination zweier Photonen mit $\lambda_1 = 1064 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 783 \text{ nm}$ entsteht.

Aufgabe 1.15

Der Wert der Rydberg-Konstante R_y kann nach $R_y = m_R e'^4 / (2\hbar^2)$ berechnet werden, wobei $e' = e/\sqrt{4\pi\epsilon_0}$ und m_R die reduzierte Masse von Elektron und Proton ist. Führen Sie eine Analyse der Einheiten von R_y durch.

Aufgabe 1.16

Welche zwei Experimente zeigen, dass Licht Wellen- und Teilchencharakter hat?

Aufgabe 1.17

Welche Experimente zeigen, dass sich bewegende Elektronen Wellen- und Teilchencharakter haben?

Literatur

- 1 Halliday, D. und Resnick, R. (1960). *Physics*. New York: Wiley.
- 2 Engel, T. und Reid, P. (2010). *Physical Chemistry*, 2. Aufl. Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall.

