

Quantenmechanik im Chemieunterricht: Das lineare und das zyklische Kastenmodell angewandt auf Farbstoffe und Aromaten

Thomas Kraska*^[a]

Zusammenfassung: Aus der heutigen Realität der Chemie ist die Quantenmechanik nicht mehr wegzudenken. Quantenmechanische Programmpakete ermöglichen Berechnungen in vielen Bereichen der Chemie sowie in den Material- und Ingenieurwissenschaften. Zweifellos ist die Quantenmechanik Teil der universitären Ausbildung, nichtsdestotrotz ist es möglich, ihre Grundzüge im Chemieunterricht der Sekundarstufe II zu behandeln. Dabei können die Prinzipien anhand von Systemen veranschaulicht werden, die bereits Teil der Curricula im Fach Chemie sind. Das hier besprochene, allgemein bekannte lineare Kastenmodell wird mit anderem Fokus, aber in ähnlicher, Tiefe standardmäßig im Physikunterricht der Sekundarstufe II behandelt. Es überfordert Schülerinnen und Schüler also grundsätzlich nicht. Dieses Modell erlaubt es die Prinzipien der Quantenmechanik einfach darzustellen und ist näherungsweise anwendbar auf lineare und zyklische konjugierte π -Systeme. Die Näherung beinhaltet, dass im Kasten die potenzielle Energie null ist, während die potenzielle Energie der Atome tatsächlich durch ein periodisches Coulomb-Potenzial gegeben ist. Die hier benutzte Näherung bezieht sich also auf die Anwendung der exakten quantenmechanischen Lösung für das einfache Kastenmodell auf kompliziertere Moleküle. Unterschiede in der Elektronenverteilung, die sich zwischen dem Kastenmodell und dem periodischen Coulomb-Potenzial ergeben, werden diskutiert.

Stichworte: konjugierte π -Systeme · Aromaten · Quantenmechanik

Quantum mechanics in chemistry class: the linear and the cyclic particle in a box model applied to dyes and aromats

Abstract: Today quantum mechanics plays a significant role in chemistry. Program packages are available that allow quantum mechanical calculations in many areas of chemistry as well as material and engineering science. Doubtless quantum mechanics is part of university education, nevertheless, it is possible to teach the main features in the final year of high school chemistry. Here, one can merely focus on the principles related to topics which are already part of the curricula. The model of a particle in a one dimensional box discussed here is taught in German high school physics with a different focus but on a similar level and hence pupils are in principle not overtaxed by this topic. This model relatively simply allows to present the basic features of quantum mechanics and it is approximately applicable to linear and cyclic π electron systems. The major approximation is that the potential energy in the box is zero while the potential energy of the atoms in actually given by a periodic Coulomb potential. The approximation employed here aims on the application of the simple model, that itself is solved exactly, to more complex molecules. Deviations in the electron distribution between the box potential and the periodic Coulomb potential are discussed.

Keywords: conjugated π -systems · aromats · quantum mechanics

1. Einleitung

Grundlage der Quantenmechanik ist die Hypothese von De Broglie [1]: Wenn Wellen Teilcheneigenschaften haben können (Photonen), dann können Teilchen wie Elektronen auch Welleneigenschaften haben (Materiewellen). Demnach können einem Elektron auch Welleneigenschaften zugeschrieben werden. Für Photonen leitete De Broglie folgenden Zusammenhang zwischen der Teilcheneigenschaft Impuls p und der Welleneigenschaft Wellenlänge λ_B (De-Broglie-Wellenlänge) her, den er im Anschluss auch auf Elektronen übertrug:

$$p = \frac{h}{\lambda_B} \quad (1)$$

Hierbei ist h das Plancksche Wirkungsquantum. Demnach sind Photonen und Elektronen in diesem Zusammenhang von gleicher Art, aber natürlich unterscheiden sie sich in Masse, Ladung und Spin. Nach dem klassischen Experiment von Davisson und Germer [2] konnte Jönsson [3] die Interferenz von Elektronen an einem Doppelpalt demonstrieren. Da nur Wellen Interferenz erzeugen können, sind diese Experimente Nachweise für die Welleneigenschaften von Elektronen. Dies sagt ausdrücklich nichts über eine anschauliche Vorstellung von Elektronen aus. Man muss lediglich feststellen, dass Elektronen auch Welleneigenschaften besitzen. Natürlich zeigen sie in anderen Experimenten auch Teilcheneigenschaften. Es gibt viele experimentelle Nachweise beider Eigenschaften, was zu der Vorstellung des Teilchen-Welle-Dualismus führte. Es gibt ferner die Auffassung, dass Quantenobjekte ganz neuartige Objekte sind, von denen wir einerseits Beobachtungen machen, die wir sonst nur von Wellen kennen, andererseits machen wir Beobachtungen, die wir sonst nur von Teilchen kennen.

Die Berechnungen der Quantenmechanik basieren auf der Behandlung von Elektronen als Wellen. So führen die Welleneigenschaften nicht nur zur Interferenz, sondern auch zur Quantelung der Energie und anderer Eigenschaften, sobald man die Elektronen in eine bestimmte Geometrie einsperrt.

2. Resonanzbedingungen und Quantelung

Das einfachste Modell zur quantenmechanischen Berechnung der Energie von konjugierten π -Bindungen ist das eindimen-

[a] T. Kraska
Institut für Physikalische Chemie,
Universität zu Köln,
Luxemburger Str. 116,
D - 50939 Köln,
* E-Mail: t.kraska@uni-koeln.de

sionale Potenzialtopfmodell, auch Kastenmodell genannt. Es wurde von Sommerfeld ursprünglich für Elektronen in Metallen entwickelt [4], dann aber auch auf Moleküle mit konjugierten π -Bindungen angewendet [5–7]. Es ist deshalb einfach zu behandeln, weil die potenzielle Energie im Kasten null ist und deshalb nur die kinetische Energie betrachtet werden muss. Die Elektronen der zweiten Bindungen, die π -Elektronen, können sich im Molekül frei bewegen, es aber nicht verlassen, d.h., sie sind eingesperrt. Dies erreicht man, indem man die potenzielle Energie an den Enden des Kastens unendlich hoch setzt. Sie sind damit unüberwindbar. Die ersten Bindungen, die sogenannten σ -Bindungen, sowie die Rumpfelektronen werden bei dieser Berechnung nicht betrachtet. Sie bilden das Gerüst, in dem sich die π -Elektronen frei bewegen können. In Abbildung 1 ist der gedankliche Übergang von einem konjugierten π -System über die Delokalisierung der π -Elektronen hin zum stark vergrößerten Kastenmodell dargestellt.

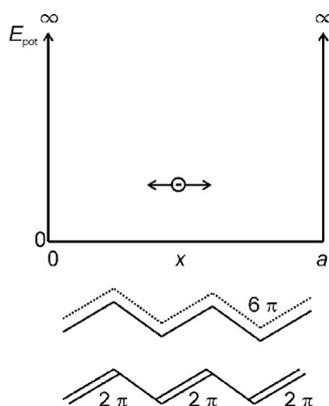


Abb. 1: Analogie des eindimensionalen Kastenmodells zu einem Molekül mit konjugierten π -Bindungen. Als Beispiel ist hier 1,3,5-Hexatrien gewählt, das in der Lewis-Schreibweise drei konjugierte Doppelbindungen mit je zwei π -Elektronen besitzt. Darüber ist der Übergang zum Potenzialtopfmodell mit sechs delokalisierten π -Elektronen dargestellt, die sich im gesamten Molekül bewegen können

Nun stellt sich die Frage, welche Konsequenzen es hat, wenn Elektronen auch Welleneigenschaften besitzen. Wenn wir ein lineares Molekül mit konjugierten π -Bindungen wie einen eindimensionalen Kasten betrachten, dann können wir die Konsequenz der Welleneigenschaften durch ein mechanisches Analogon verdeutlichen. Hierzu nutzen wir den Seilversuch, der in einer Physiksammlung vorhanden sein sollte. Hierbei wird ein Seil, das an beiden Enden fixiert ist, an einem Ende durch eine kleine rotierende Scheibe zur Schwingung angeregt. In Folge bildet das Seil Wellen aus. In Abbildung 2 sehen wir, dass nur solche Wellenlängen λ_{Seil} in dem eingesperrten System existieren können, die in den Kasten „passen“. Es bilden sich sogenannte stehende Wellen aus. Man findet so die Resonanzbedingung $\lambda_{\text{Seil}} = 2a/n$, die angibt, welche Wellenlängen existieren können. Hierbei ist a die Länge des Kastens, in dem das Seil eingesperrt ist und $n = 1, 2, 3, \dots$ ist eine Quantenzahl. Quantelung bedeutet, dass wir eine Eigenschaft nicht kontinuierlich variieren können, sondern nur in Stufen. Dies ist hier offensichtlich für die Wellenlänge der Fall.

Der Zusammenhang dieses Versuchs mit der Quantenmechanik besteht darin, dass die Lösung der Schrödinger-Gleichung für De-Broglie-Materiewellen, die in einem eindimensionalen Kasten eingesperrt sind, Wellenfunktionen liefert, die identisch zu denen des Seilversuchs sind. Die Materiewellen gehorchen ebenfalls der Resonanzbedingung $\lambda_B = 2a/n$. Die Resonanzbedingung gilt ganz allgemein für alle linearen eingesperr-

ten Wellen, die an den Enden fixiert sind, und kann auch anstelle der mathematisch anspruchsvolleren Schrödinger-Gleichung (siehe Anhang 2) zur Lösung des Kastenmodells herangezogen werden. Dazu setzen wir $\lambda_B = 2a/n$ in eine allgemeine Wellenfunktion mit der Amplitude A ein:

$$\Psi = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_B} x\right) \Rightarrow \Psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \quad (2)$$

Die Sinus-Funktion wird in der Schule im Rahmen des Themas Transformationen im Mathematikunterricht der Einführungsphase (erste Jahr der Sekundarstufe II in NRW) behandelt. Dabei treten auch die hier erforderlichen Parameter im Argument auf ebenso wie die Amplitude. Die Funktion ist also grundsätzlich bekannt. In Abbildung 3a sind die resultierenden Wellenfunktionen für die ersten vier Quantenzahlen aufgetragen.

3. Energie des Kastenmodells

Wenn nur Wellen mit bestimmten Wellenlängen existieren können, dann kann es auch nur bestimmte Energieniveaus geben, da Energie und Wellenlänge zusammenhängen. Die Energie im Kasten ist folglich nicht kontinuierlich, sondern gequantelt. Da im Kasten die potenzielle Energie null ist, liegt dort nur kinetische Energie vor. Wir können mit der allgemeinen Gleichung der kinetischen Energie, die Gleichung für die gequantelten Energieniveaus des Kastenmodells in wenigen Schritten herleiten. Dazu schreiben wir zunächst die kinetische Energie als Funktion des Impulses p auf:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \quad p = m v \Rightarrow E = \frac{p^2}{2m} \quad (3)$$

Hierbei ist v die Geschwindigkeit des Elektrons und m die Elektronenmasse. Nun setzen wir die Resonanzbedingung in die De-Broglie-Gleichung ein:

$$p = \frac{h}{\lambda_B} \quad \lambda_B = \frac{2a}{n} \Rightarrow p = \frac{nh}{2a} \quad (4)$$

Wenn wir dann den Term für den Impuls (Gleichung 4) in die Energie-Gleichung (Gleichung 3) einsetzen, erhalten wir das Resultat für die gequantelte Energie des eindimensionalen Kastenmodells:

$$E_n = \frac{h^2}{8ma^2} n^2 \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

Die Quantenzahl beginnt bei $n = 1$ und nicht bei null. Der Grund hierfür ist die Fixierung der Wellen an den Rändern des Kastens wie bei dem Seilversuch. Bei den elektronischen Wellen ist die Fixierung $\Psi = 0$ an den Rändern des Kastens gegeben, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte, die dem Quadrat der Wellenfunktion entspricht [8], an den Rändern wegen der unendlich hohen potenziellen Energie null



Thomas Kraska studierte Chemie an der Ruhr-Universität Bochum und fertigte seine Diplomarbeit und Dissertation in Theoretischer Physikalischer Chemie zum Fluidphasenverhalten bei hohen Drücken und nahkritischen Fluiden an. Nach Postdoc- und Forschungsaufenthalten an der Cornell University und an der UC Berkeley habilitierte er sich 1999 an der Universität zu Köln. Seitdem forscht und lehrt er in Köln Statistische Thermodynamik, quantenmechanische Entwicklung von molekularen Potenzialmodellen sowie molekulare Simulationen zur Untersuchung von Partikelbildungsprozessen. Seit 2010 unterrichtet er außerdem an einem Gymnasium die Fächer Chemie, Physik und Mathematik in der Oberstufe sowie Informatik in der Mittelstufe.

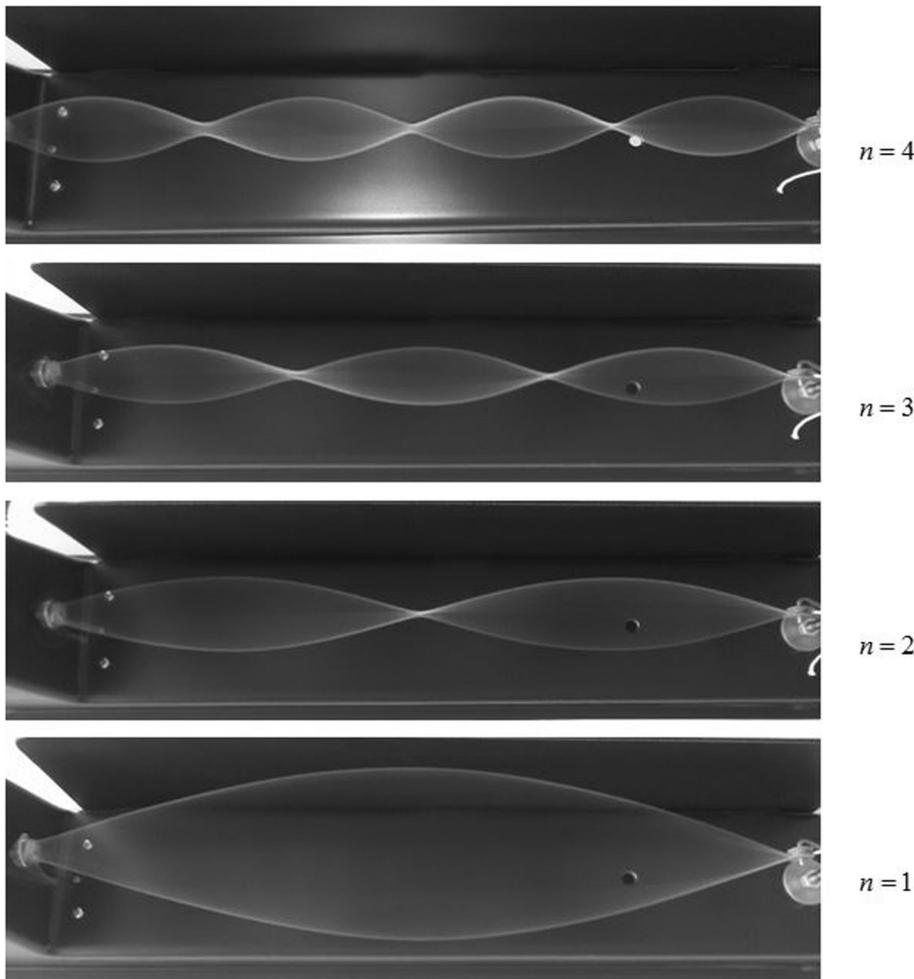


Abb. 2: Stehende Wellen mit einem schwingenden Seil, das an den Enden fixiert ist. Nur bestimmte Wellenlängen können existieren. Die Länge des Kastens, in dem die Welle eingesperrt ist, ist a

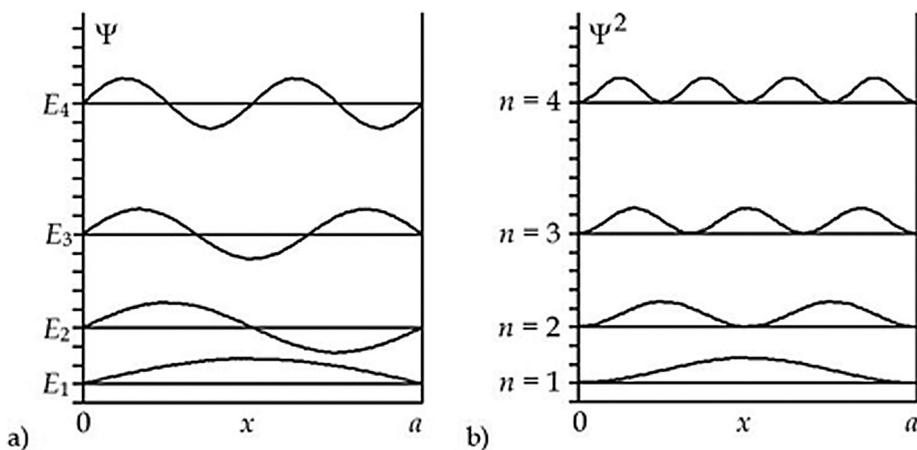


Abb. 3: a) Wellenfunktionen (Gleichung 2) und b) Elektronendichte für das Potenzialtopfmodell

sein muss. Daraus ergibt sich, dass für $n = 0$ im gesamten Kasten $\Psi = 0$ wäre und sich auf dem Energieniveau folglich kein Elektron aufhalten kann.

Die gequantelten Energien steigen nach Gleichung 5 quadratisch mit der Quantenzahl an. Dies ist in der Abbildung 3a bereits berücksichtigt. Wird der Potenzialtopf größer, also steigt a an, dann rücken nach Gleichung 5 die Energieniveaus zusammen. Im Grenzfall $a \rightarrow \infty$ liegt wieder ein Kontinuum vor, da die Abstände zwischen den Energieniveaus gegen null laufen. Man kann den Wert für die Kastenlänge a berechnen, indem man die Bindungslängen des Systems konjugierter π -Bindungen aufaddiert. In Anhang 1 ist eine mögliche Gleichung für die Moleküllänge angegeben.

4. Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen

Nach Born [8] entspricht die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines Elektrons dem Quadrat der Wellenfunktion $\Psi(x)$. Man kann dies so interpretieren, dass die Intensität von Wellen (Amplitudenquadrat) bei Materiewellen der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen (Elektronendichte) entspricht $P(x) = \Psi^2(x)$. Hierauf wird am Ende von Anhang 2 weiter eingegangen. Abbildung 3 zeigt die Wellenfunktion und ihr Quadrat. Demnach ist für $n = 1$ die Elektronendichte des Elektrons in der Mitte des Kastens am höchsten.

Die Verteilung der π -Elektronen im Kasten berechnen wir mit der Summe der Elektronendichten, der mit Elektronen besetzten Niveaus, multipliziert mit der Zahl der Elektronen in den einzelnen Niveaus. Hierbei ist berücksichtigt, dass sich nach dem Pauli-Prinzip [9] nur zwei Elektronen auf einem Energieniveau aufhalten können (Faktor 2):

$$P(x) = \sum_{n=1}^{k/2} 2 \Psi_n^2(x) \quad (6)$$

Die entsprechende Funktion für einen Kasten mit $k = 6$ (sechs π -Elektronen), was dem Molekül 1,3,5-Hexatrien entspricht, lautet dann:

$$P(x) = 2 \Psi_1^2(x) + 2 \Psi_2^2(x) + 2 \Psi_3^2(x) \quad (7)$$

Die resultierende Funktion für die Elektronendichte ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Berechnung mit dem Kastenmodell gibt qualitativ den experimentellen Befund wieder, dass in den Polyenen die Bindungslängen alternieren. Eine erhöhte Elektronendichte führt zu einer kürzeren Bindung, während eine geringe Elektronendichte die Bindung verlängert. Experimentell findet man für Polyene, dass die Länge einer Doppelbindung etwas größer ist als die einer isolierten C=C Doppelbindung. Man findet entsprechend, dass die Länge einer Einfachbindung in Polyenen etwas kürzer ist als die einer isolierten C-C Einfachbindung. Dies spiegelt die partielle Delokalisierung der π -Elektronen in linearen konjugierten π -Systemen wie den Polyenen wieder.

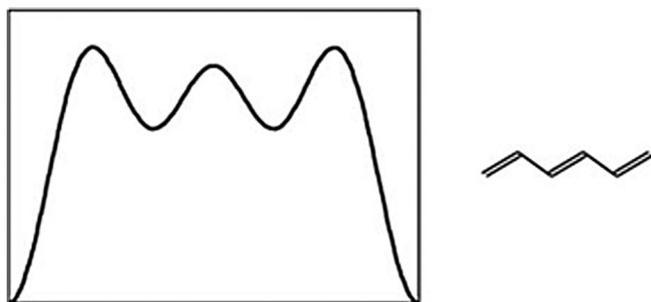


Abb. 4: π -Elektronendichte für 1,3,5-Hexatrien ($k = 6$) berechnet mit dem Kastenmodell. Jedes Maximum kann man formal einer Doppelbindung zuordnen

An dieser Stelle wird deutlich, was für die Quantenmechanik allgemein gilt, nämlich, dass die Wellenfunktion selber keine anschauliche Bedeutung hat, sie ist aber ursächlich für die Quantelung verantwortlich. Berechnen wir jedoch aus dem Quadrat der Wellenfunktion die Elektronendichte, dann erhalten wir die elektronische Struktur des Moleküls. Da wir die Elektronendichte aus der Wellenfunktion berechnen, haben wir die paradoxe Situation, dass die Wellenfunktion zwar alle Eigenschaften des Systems enthält, selbst aber keine physikalische Bedeutung jenseits der Resonanz hat. Erst ihr Quadrat hat eine anschauliche Bedeutung.

Einschränkend sei erwähnt, dass diese Berechnung sich ausschließlich auf die π -Elektronen unter *Vernachlässigung* des periodischen Potentials der Atomrümpfe bezieht. Ein Potential übt eine Kraft auf die Elektronen aus, d. h., die Kraft ist der negative Gradient des Potentials. Tatsächlich liegt in Polyenen ein periodisches Potential vor, welches an den Positionen der Atomrümpfe minimal und dazwischen maximal ist. Abbildung 5a zeigt das periodische Coulomb-Potential für eine Kette von sechs Atomen. In Abbildung 5b sind Näherungen dieses Potentials dargestellt. Für das kontinuierliche, sinusförmige Potential kann man eine analytische Lösung für die Energieniveaus erhalten [10]. Das periodische Kastenpotential in Abbildung 5b ist vergleichbar dem Potential des

Modells von Kronig und Penny [11] für Metalle. Solche Potentiale führen zu einer erhöhten Elektronendichte bei den Atomkernen. Dies ist grundsätzlich der Fall und ist begründet in der Anziehung der Elektronen durch die positiv geladenen Kerne, die durch das Coulomb-Potential beschrieben wird. Dies scheint zunächst im Widerspruch zur Lösung für das Kastenmodell zu stehen, das nicht zu sechs Maxima in der Elektronendichte an den Positionen der sechs Atome führt. Allerdings werden beim Kastenmodell die Atome überhaupt nicht berücksichtigt, da die potenzielle Energie überall auf null gesetzt ist. Das Modell enthält die Atome explizit also gar nicht. Dennoch führt das Kastenmodell allein durch die Resonanz der stehenden Wellen zu einem periodischen Verhalten der Elektronendichte zwischen den formalen Positionen der Kerne mit drei Maxima bei sechs π -Elektronen, die man als drei Doppelbindungen interpretieren kann.

Nun stellt sich die Frage, wie sich die Elektronenverteilung verändert, wenn man die Atome explizit berücksichtigt und das periodische Potential zuschaltet. Abbildung 6 zeigt schematisch den resultierenden Verlauf der Elektronendichte entlang der Bindungsachse. Jetzt hat die Elektronendichte Maxima an den Positionen der sechs Atome und dazwischen Minima. Jedoch alternieren die Werte der Minima, die in Abbildung 6 mit Kreuzen markiert sind. Wenn man nur den Verlauf der Minima betrachtet, so findet man qualitativ den Ver-

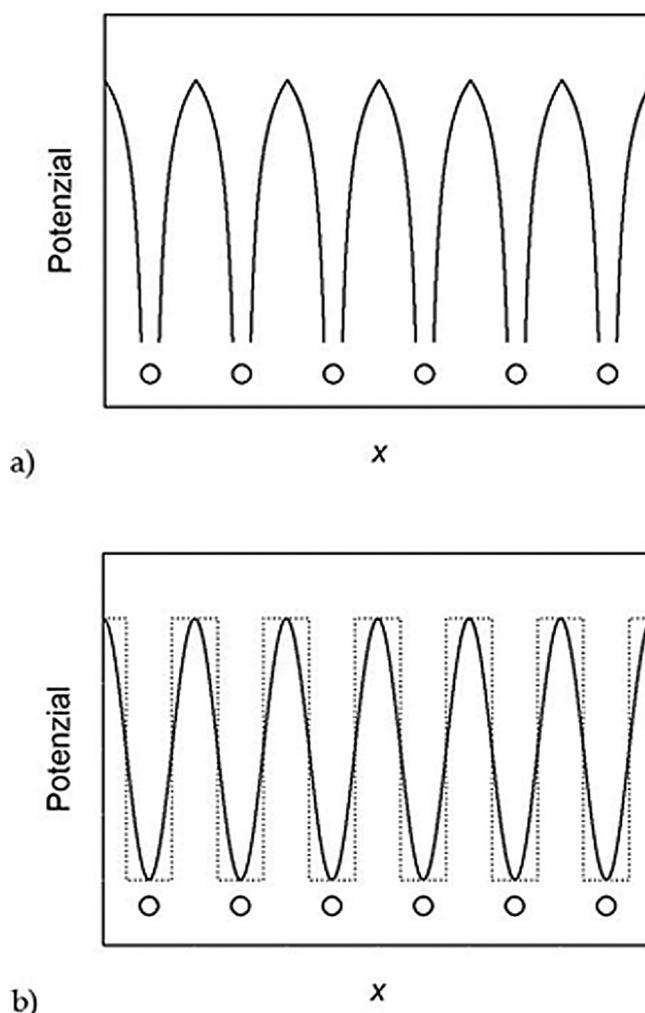


Abb. 5: a) Periodisches Coulomb-Potential für ein Molekül mit sechs Atomen. Die Kreise geben die Positionen der Atome an. b) Näherungen für das periodische Coulomb-Potential: Die durchgezogene Linie ist ein kontinuierliches sinusförmiges Potential [10]. Die gepunktete Linie ist ein periodisches Kastenpotential [11]

lauf wie für das Kastenmodell in Abbildung 4 wieder. Die Periodizität, die das Kastenmodell liefert, findet sich folglich auch wieder, wenn man das periodische Potenzial zuschaltet. Das Zuschalten führt dazu, dass zwischen den Elektronendichten der Bindungen Maxima an den Positionen der Atome hinzukommen. Die alternierende Elektronendichte an den Stellen der Bindungen, also zwischen den Atomen, kann dennoch auf die Resonanzbedingungen bei linearen konjugierten π -Systemen zurückgeführt werden.

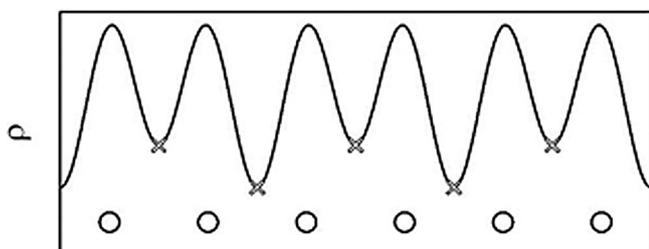


Abb. 6: Schematische Elektronendichte von 1,3,5-Hexatrien entlang der Bindungen. Zur besseren Darstellung sind die Verhältnisse überhöht dargestellt. Die alternierenden Werte der Minima an den Stellen der Bindungen sind mit Kreuzen markiert

5. Anwendung des Kastenmodells auf die Lichtabsorption

Hier betrachten wir die einfachsten Moleküle, die aus konjugierten Doppelbindungen bestehen, die Polyene. Ein lineares Polyen-Molekül $(C_2H_3)(C_2H_2)_{k/2-2}(C_2H_3)$ bzw. vereinfacht C_kH_{k+2} mit $k = 4, 6, 8, \dots$ Kohlenstoffatomen hat auch k delokalisierte π -Elektronen. Hierbei ist $k = 2$ Ethen, $k = 4$ 1,3-Butadien, $k = 6$ 1,3,5-Hexatrien etc. Die k π -Elektronen füllen genau die unteren $k/2$ Energieniveaus auf, da nach dem Pauli-Prinzip zwei Elektronen auf ein Niveau passen. Mit anderen Worten, für die Quantenzahl n des höchsten besetzten Energieniveaus (highest occupied molecular orbital, HOMO) gilt $n_{\text{HOMO}} = k/2$. Daraus folgt für das niedrigste unbesetzte Energieniveau (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), das genau eine Energiestufe höher liegt, $n_{\text{LUMO}} = k/2 + 1$. Für die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (8)$$

erhalten wir nach Einsetzen der Energiegleichung des Kastenmodells (Gleichung 5):

$$\Delta E = \frac{h^2}{8ma^2} n_{\text{LUMO}}^2 - \frac{h^2}{8ma^2} n_{\text{HOMO}}^2 \quad (9)$$

Setzen wir dann die Terme für $n_{\text{HOMO}} = k/2$ und $n_{\text{LUMO}} = k/2 + 1$ ein und klammern alle gemeinsame Faktoren aus, erhalten wir:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8ma^2} \left(\left(\frac{k}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{k}{2} \right)^2 \right) \quad (10)$$

Nun wenden wir die 1. Binomische Formel auf den ersten Term in Klammern an und kürzen mit dem zweiten Term:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8ma^2} (k + 1) \quad (11)$$

Diese Gleichung gibt die HOMO-LUMO-Energiedifferenz des Kastenmodells angewendet auf ein lineares konjugiertes π -System an, das k π -Elektronen enthält bzw. $k/2$ Doppelbindungen. So befinden sich beim 1,3-Butadien ($k=4$) vier π -Elektronen in den unteren beiden Niveaus, wie in Abbildung 7a dargestellt. Folglich ist das zweite Niveau das HOMO und das darüber liegende dritte Niveau das LUMO. Bei der

Absorption von Licht exakt passender Wellenlänge geht ein Elektron vom zweiten ins dritte Niveau über.

Ab dem dritten Niveau liegen tendenziell antibindende Zustände vor, da die Zahl der Knoten an Stellen zwischen zwei benachbarten Atomen (Knoten = Nullstellen = Elektronenmangel \Rightarrow Lockerung der Bindung) höher ist als die Zahl der Maxima zwischen zwei Atomen (hohe Elektronendichte zwischen zwei Atomen \Rightarrow Bindung). Dabei ist aber zu bedenken, dass die Besetzung antibindender π -Niveaus in einem angeregten Zustand nicht zu einer vollständigen Bindungsbrechung führt, da ja zusätzlich noch die σ -Bindungen vorliegen, die hiervon unberührt bleiben. Das Molekül wird also nach Einstrahlung von Licht der Energie, die das π -System anregt, nicht zerfallen.

Außerdem ist in Abbildung 7b das Energiediagramm für 1,3,5-Hexatrien dargestellt. Wir können erkennen, dass mit steigender Moleküllänge a die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO sinkt. Aus der Differenz der Energien können wir schließlich die Wellenlänge berechnen, die absorbiert wird. Dies ist die Wellenlänge am Maximum des Absorptionsspektrums. Die entsprechende Gleichung erhalten wir aus der Planck-Gleichung $\Delta E = hf$ und dem Zusammenhang zwischen Frequenz f und Wellenlänge $\lambda = c/f$ mit der Lichtgeschwindigkeit c :

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (12)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die Wellenlänge des absorbierten Lichts λ nicht mit der De-Broglie-Wellenlänge λ_B der Elektronen verwechselt wird.

Wenn wir nun die Gleichung für ΔE (Gleichung 11) einsetzen, erhalten wir:

$$\lambda = \frac{hc}{\frac{h^2}{8ma^2} (k + 1)} = \frac{8ma^2c}{h(k + 1)} \quad (13)$$

Wenn wir im Weiteren berücksichtigen, dass die Länge a des Moleküls in etwa proportional zu der Zahl der Kohlenstoffatome k ist, so erhalten wir wegen a^2 im Zähler und $k + 1$ im Nenner einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des Absorptionsmaximums und k : $\lambda \propto k$. Dies entspricht der Faustregel, die besagt, dass die absorbierte Wellenlänge mit der Größe des konjugierten π -Systems in einem Molekül ansteigt.

In der Literatur finden sich eine Reihe von Anwendungen des Kastenmodells auf homologe Reihen von Farbstoffen [12–16]. Dort findet man neben den Berechnungen auch die Spektren. Sofern ein UV/VIS-Spektrometer zur Verfügung steht sowie die Farbstoffe einer homologen Reihe, kann man im Chemieunterricht die Messwerte für λ am Maximum des Absorptionsspektrums ohne großen Aufwand ermitteln und mit Berechnungen mit den hier zusammengestellten Gleichungen vergleichen. In Anhang 1 ist ein Rechenbeispiel ausgeführt.

6. Das zyklische Molekül Benzol

Um zyklische Moleküle zu beschreiben, können wir von der Lösung für den linearen Kasten ausgehen. Verbinden wir die Wellenfunktionen des linearen Kastens zu einem Kreis, dann fällt auf, dass verstärkende oder konstruktive Interferenz nur möglich ist, wenn der Umfang des zyklischen Kastens ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der Wellenfunktion ist [17]. Abbildung 8 zeigt die Unterschiede in der Resonanzbedingung für lineare und zyklische Systeme: Wenn beim zyklischen System der Umfang zum Beispiel 0,5 oder 1,5 etc.

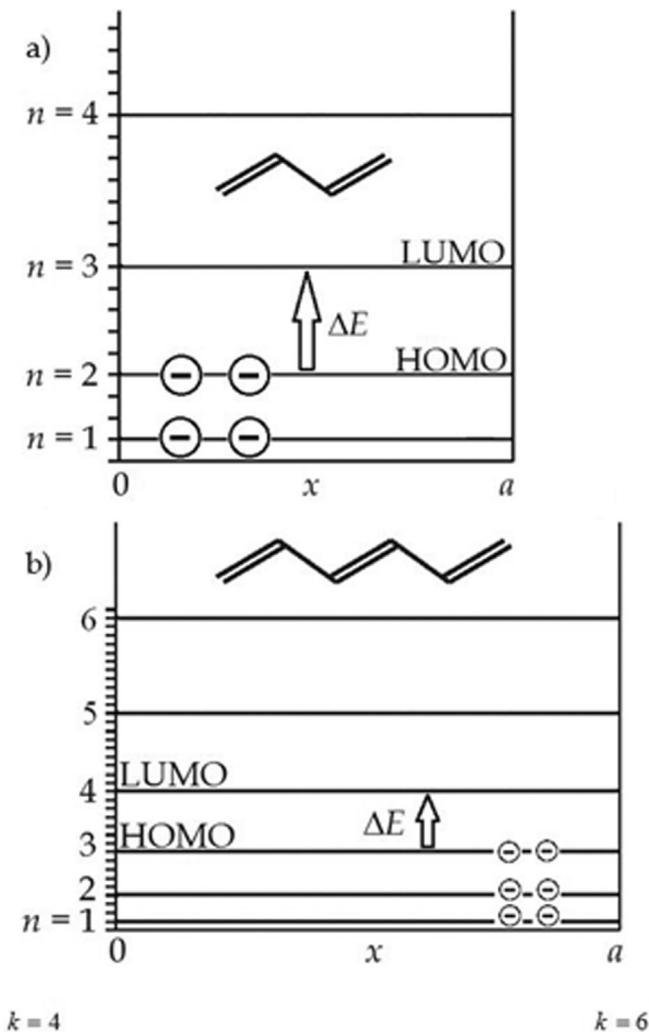


Abb. 7: Absorption von Licht durch den Übergang von HOMO zu LUMO im Rahmen des Kastenmodells für die zwei Polyene a) 1,3-Butadien und b) 1,3,5-Hexatrien

mal die Wellenlänge ist, dann fällt ein Wellenberg beim nächsten Umlauf auf ein Wellental, was zu einer Auslöschung führt. Daraus folgt zunächst, dass für zyklische Systeme nur Energieniveaus für $n = 2, 4, 6, \dots$ existieren. Wir können dies aber

auch direkt in der Energiegleichung berücksichtigen, indem wir n^2 durch $(2n)^2$ ersetzen:

$$E_{n,\text{zykl}} = \frac{h^2}{8ma^2}(2n)^2 \quad (14)$$

Zur Vereinfachung führen wir noch die Variable \tilde{E} ein:

$$\tilde{E} \equiv \frac{h^2}{8ma^2} \Rightarrow E_{n,\text{zykl}} = 4 \tilde{E} n^2 \quad (15)$$

Nun müssen wir noch die möglichen Quantenzahlen für den zyklischen Fall im Detail besprechen. Im Gegensatz zum linearen Kasten ist beim zyklischen Kasten die Quantenzahl $n = 0$ möglich. Dies liegt daran, dass bei einem zyklischen System eine Randbedingung entfällt, nämlich, dass die Elektronendichte und damit auch die Wellenfunktion an den Rändern null sein muss, da es bei zyklischen Systemen keine Ränder gibt. Setzen wir $n = 0$ in die Resonanzbedingung für zyklische Systeme ein $\lambda_B = a/n$, finden wir, dass die De-Broglie-Wellenlänge unendlich sein muss. Unendliche Wellenlänge bedeutet, dass der Funktionswert konstant bei dem Wert des Maximums liegt. Dies ist auch konsistent mit einer Randbedingung der Zyklisierung $\Psi(0) = \Psi(a)$, wie in Abbildung 9a dargestellt ist.

Darüber hinaus gibt es eine weitere Besonderheit für zyklische Systeme. Wenn wir die Schrödinger-Gleichung für das zyklische Kastenmodell lösen, erhalten wir zwei unabhängige Wellenfunktionen, die um $\pi/2$ oder 90° gegeneinander verschoben sind. Wie in Anhang 2 erläutert, erhalten wir auf gleichem Wege für den linearen Kasten nur eine Wellenfunktion. Die zwei unabhängigen Wellenfunktionen für den zyklischen Fall führen zu zweifacher Entartung (zwei Zustände mit gleicher Energie) für alle Niveaus mit $n > 0$.

Während man in der Physik Wellenfunktionen graphisch häufig über Wellenzüge darstellt, gibt man in der Chemie meist lediglich das Vorzeichen der Wellenfunktion am Ort eines Atoms durch farbliche Markierung an. In Abbildung 9 sind die Wellenfunktion in beiden Darstellungsweisen für die unteren drei besetzten Energieniveaus (von oben betrachtet) schematisch dargestellt. Auch wenn beim zyklischen Kastenmodell die Atome nicht explizit durch ihre Coulomb-Potenziale berücksichtigt werden, kann man die Lösungen für die Wellenfunktionen auf einem Ring mit sechs Atomen abbilden.

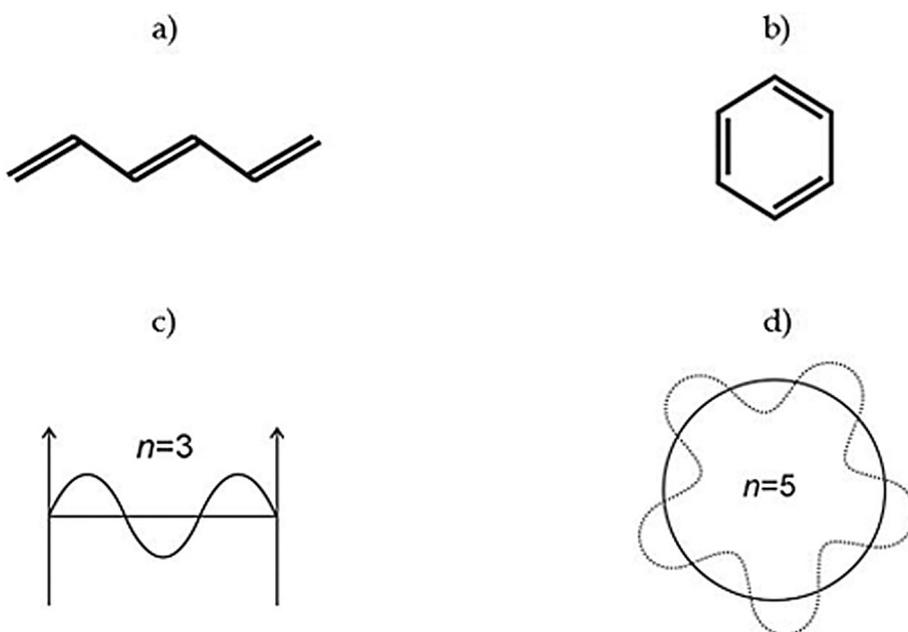


Abb. 8: a) Lineares und b) zyklisches 1,3,5-Hexatrien. c) Schematische Darstellung einer linearen stehenden Materiewelle (hier zum Beispiel für $n = 3$), die an den Rändern null sein muss mit der Resonanzbedingung: $\lambda_B = 2a/n$. d) Schematische Darstellung einer Kreiswelle mit konstruktiver Interferenz. Der Kreisumfang ist ein ganzzahliges Vielfaches (hier zum Beispiel für $n = 5$) der Wellenlänge mit der Resonanzbedingung: $\lambda_B = a/n$

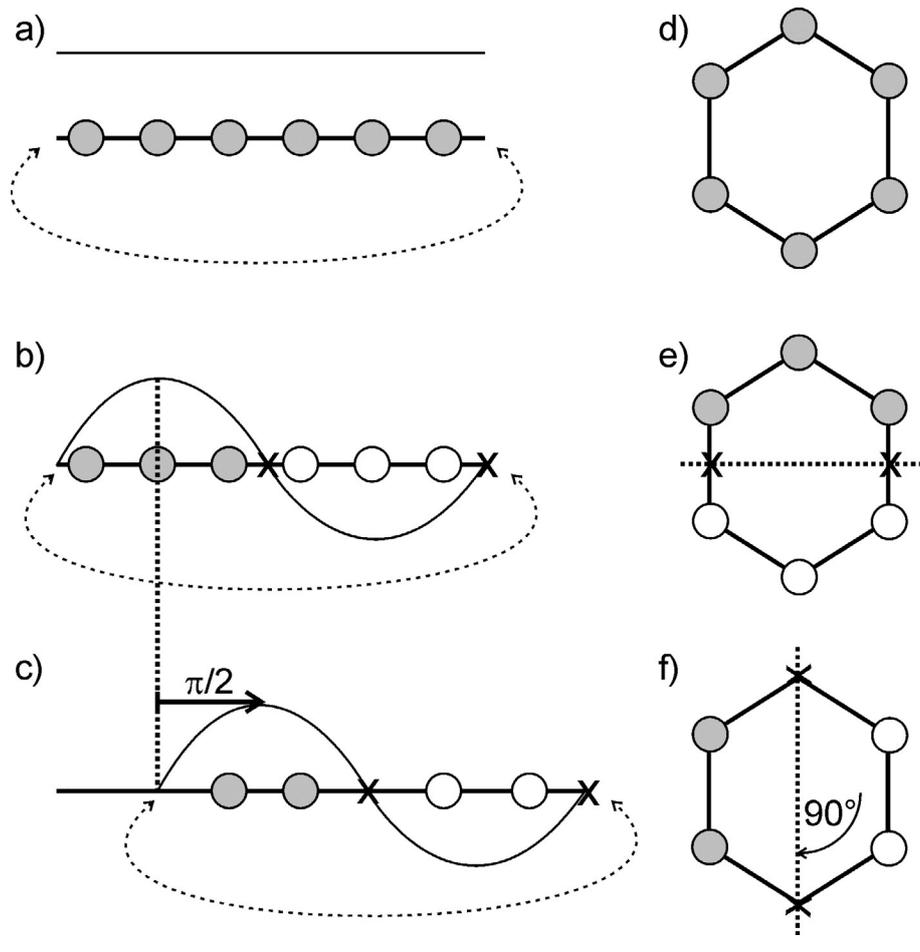


Abb. 9: Die drei im Grundzustand besetzten Energieniveaus von Benzol. Zur besseren Darstellung ist der Ring auch zur Kette geöffnet. a) Für $n = 0$ ist die Wellenfunktion bei einem konstanten positiven Wert von oben betrachtet. Das Vorzeichen der Wellenfunktion ist bei allen Atomen positiv (grau). b) $n = 1$: Die mit Kreuzen markierten Nullstellen (Knoten) liegen zwischen zwei Atomen. c) Wie b) jedoch mit um $\pi/2$ bzw. 90° verschobener Wellenfunktion, bei der die Nullstellen auf zwei Atomen liegen. d) Wie a) nur in der zyklischen Darstellung. e) Wie b) nur in der zyklischen Darstellung. f) Wie c) nur in der zyklischen Darstellung

Beim untersten Energieniveau mit $n = 0$ hat die Wellenfunktion einen konstanten positiven Wert (Abbildung 9a und 9d). Deshalb ist die Wellenfunktion an den Positionen aller sechs Kohlenstoffatome positiv, was durch die Graufärbung angezeigt ist.

Für $n = 1$ gibt es, wie oben erläutert, zwei entartete Energieniveaus, deren Wellenfunktionen um $\pi/2$ oder 90° gegeneinander verschoben sind. Berücksichtigt man wieder die Atome, die im Kastenmodell eigentlich nicht explizit enthalten sind, so erhält man zwei Fälle: Bei einem Fall liegen die Nullstellen zwischen zwei benachbarten Atomen (Abbildung 9b und 9e). Zum anderen führt die Verschiebung der zweiten Wellenfunktion um ersten um $\pi/2$ oder 90° dazu, dass die Nullstellen auf zwei Atomen liegen (Abbildung 9c und 9f). Zur besseren Veranschaulichung ist in Abbildung 9b und 9c der Ring zu einer Kette geöffnet. Die entsprechenden ringförmigen Darstellungen sind in Abbildungen 9e und 9f dargestellt. Da in beiden Fällen die gleiche Wellenlänge vorliegt, ist auch die Energie gleich.

Hier sei erwähnt, dass die in Abbildung 9 dargestellten zyklischen Diagramme (Abbildungen 9d, 9e und 9f) qualitativ den drei im Grundzustand besetzten Molekülorbitalen *ähneln*, wie sie zum Beispiel mit der Hückel-MO-Theorie erhalten werden. Auch sei erwähnt, dass für die zwei darüber liegenden, ebenfalls entarteten unbesetzten Orbitale des Benzols, diese Analogie ebenfalls möglich ist. Darüber hinaus ist die Analogie grundsätzlich nicht mehr möglich. Um unnötige Verwirrung zu vermeiden, sollte man sich auf die drei unteren im Grundzustand besetzten Energieniveaus beschränken, die hier besprochen werden.

Wie in Anhang 2 ausführlich erläutert, ergibt die Berechnung der π -Elektronendichte mit Gleichung 6 einen über den

ganzen Ring konstanten Wert. Das bedeutet wiederum angewendet auf Benzol, dass bei dem zyklischen konjugierten π -System alle Bindungslängen gleich sind, was dem experimentellen Befund entspricht.

Jetzt stellt sich wieder die Frage, wie sich die Elektronendichten entlang der Bindungsachse ändern, wenn wir das periodische Coulomb-Potenzial hinzuschalten. Ähnlich wie bei dem offenkettigen Molekül, führt auch hier die Hinzunahme des Potenzials zu Maxima in der Elektronendichte an den Stellen der sechs Atome. Wie in Abbildung 10 schematisch dargestellt, liegen jedoch die Minima (Kreuze) zwischen den Atomen, also an den Stellen der Bindung, bei gleichen Werten. Dies entspricht der für das Kastenmodell ohne explizite Atome (Anhang 2) erhaltenen konstanten Elektronendichte im ganzen Ring. Der konstante Wert über den ganzen Ring wird durch das Zuschalten des periodischen Potenzials zwar aufgehoben, weil bei den Atomen die Elektronendichte

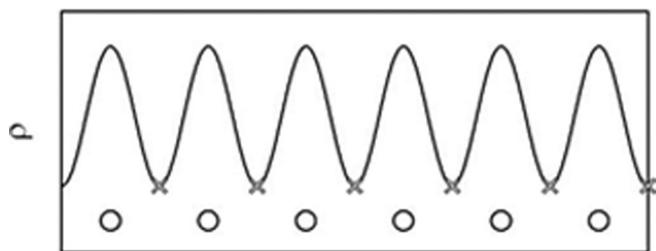


Abb. 10: Schematische Elektronendichte beim zyklischen 1,3,5-Hexatrien (Benzol). Zur besseren Darstellung sind die Verhältnisse überhöht dargestellt. Die konstanten Werte der Minima an den Stellen der Bindungen sind mit Kreuzen markiert

durch das Potenzial erhöht ist. Jedoch sind die konstanten Werte an den Minima dazwischen und damit auch die gleichen Längen aller sechs Bindungen im Benzol durch die Zyklisierung bereits im Kastenmodell gegeben.

Bei quantenmechanischen Berechnungen, die die Details der Moleküle berücksichtigen, geht bei der Aufstellung der Wellenfunktionen die Symmetrie des Moleküls ein. Man nutzt die Charaktertafeln der Gruppentheorie, um die für die Wellenfunktionen erforderlichen Symmetrien zu erhalten. Für Benzol führen die zweidimensionalen irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe D_{6h} zu der zweifachen Entartung. Bei dieser Symmetrie sind die sechs Kohlenstoffatome jedoch mit ihrem Potenzial berücksichtigt. Beim zyklischen Potenzialtopfmodell existiert diese Symmetrie nicht, da es keine expliziten Atome enthält. Deshalb folgt die Entartung beim zyklischen Potenzialtopfmodell nur durch die zwei Wellenfunktionen, die bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung erhalten werden, wie in Anhang 2 erläutert.

7. Resonanzenergie

In Abbildung 11 sind die ersten drei Energieniveaus für das lineare $E_{n,\text{lin}}$ und das zyklische $E_{n,\text{zykl}}$ 1,3,5-Hexatrien-Molekül im Rahmen des Kastenmodells aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Energieniveaus für das zyklische Molekül insgesamt niedriger liegen als beim offenkettigen Molekül. Wir können nun die Energieabsenkung des zyklischen Systems im Vergleich zum linearen System berechnen. Dazu berechnen wir die Gesamtenergien der beiden π -Systeme und dann ihre Differenz. Die Gesamtenergie berechnen wir aus der Summe der Energien der Niveaus multipliziert mit der Zahl der Elektronen in den Niveaus (hier je 2). Für den linearen Fall erhalten wir mit Gleichung 5:

$$E_{\text{ges,lin}} = \sum_{n=1}^3 2 \cdot \tilde{E} \cdot n^2 = 2 \cdot (1^2 + 2^2 + 3^2) \tilde{E} = 28 \tilde{E} \quad (16)$$

Für den zyklischen Fall erhalten wir mit Gleichung 15:

$$E_{\text{ges,zykl}} = 2 \cdot \left(0^2 + \underbrace{2}_{\text{Entartung}} \cdot 1^2 \right) \cdot 4 \tilde{E} = 16 \tilde{E} \quad (17)$$

Die Differenz zwischen der Energie des linearen und des zyklischen Moleküls ist die Resonanzenergie:

$$E_{\text{Res}} = E_{\text{ges,lin}} - E_{\text{ges,zykl}} = 12 \tilde{E} \quad (18)$$

Wenn wir die Resonanzenergie mit den Bindungslängen im Benzolmolekül $d(\text{C}-\text{C}) = 139 \text{ pm}$, also vereinfacht $a = 6 \cdot 139 \text{ pm}$, berechnen, so erhalten wir $E_{\text{Res}} \approx 626 \text{ kJ/mol}$. Dies ist etwa der fünffache Wert eines realistischen Werts von ca. 130 kJ/mol , der über den Vergleich mit drei isolierten Doppelbindungen erhalten wird [18]. Dies zeigt, dass die Beschreibung von Benzol mit dem zyklischen Kastenmodell eine rein qualitative Demonstration ist, wie man aus einem quantenmechanischen Ansatz entartete Energieniveaus beim Benzol erhält und wie die Zyklisierung zu einer Stabilisierung führt. Für quantitative Betrachtungen ist dieser Ansatz zu vergrößert.

Im Rahmen der qualitativen Betrachtung ist es aber durchaus möglich, die Hückel-Regel plausibel zu machen. Sie besagt, dass ein Aromat $4N + 2$ Elektronen in zyklischen konjugierten π -Systemen enthält. Für $N = 0$ sind dies zwei π -Elektronen, die das Niveau $n = 0$ vollständig auffüllen. Dies entspricht dem Cyclopropenyl-Kation. Für $N = 1$ sind dies zwei π -Elektronen im Niveau $n = 0$ plus vier Elektronen in dem zweifach entarteten Niveau $n = 1$. Damit sind die ersten beiden Energiestufen voll besetzt. Dieser Fall entspricht dem

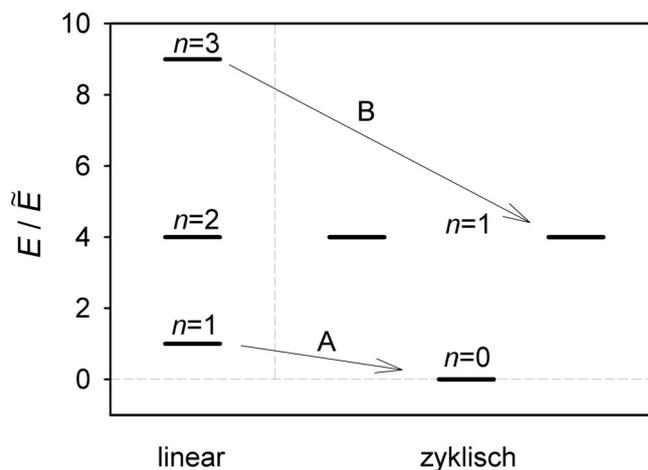


Abb. 11: Absenkung der Energie durch Zyklisierung für das Potenzialtopfmodell mit sechs π -Elektronen. A: Die Zyklisierung erlaubt $n = 0$ für das unterste Niveau. B: Die Entartung senkt das Energieniveau für das fünfte und sechste Elektron

Benzol. Da die darüber liegenden Niveaus ebenfalls zweifach entartet sind, bieten sie Platz für je vier Elektronen. Dies führt schließlich zu $4N + 2$. Wenn man jedoch die zweifach entarteten Niveaus insgesamt mit nur zwei Elektronen besetzt, liegen zwei ungepaarte Elektronen vor. Hierbei handelt es sich dann um einen deutlich weniger stabilen Antiaromaten wie zum Beispiel Cyclobutadien.

8. Fazit

Wir können festhalten, dass die Quantelung der Energie dadurch zustande kommt, dass in begrenzten Systemen nur elektronische Materiewellen mit bestimmten Wellenlängen existieren können. Es folgt, dass eingesperrte Materiewellen zu quantelten Energiestufen führen. Einsperren kann man Materiewellen durch unendlich hohe Potenzialwände im linearen Fall oder durch Zyklisierung. Ursache des „Einsperrens“ bei einer Kreisbewegung ist letztlich die Zentripetalkraft, die das Elektron auf der Kreisbahn hält. Da bei der Zyklisierung nur Wellen existieren können, deren Wellenlänge ein ganzzahliges Vielfaches des Molekülumfangs ist, ergeben sich zwei Beiträge zur Stabilisierung des Moleküls:

- 1) Im Gegensatz zum linearen Potenzialtopf ist $n = 0$ möglich (Fall A in Abbildung 11).
- 2) Zweifache Entartung wegen zwei Lösungen für die Wellenfunktion für $n > 0$ (Fall B in Abbildung 11).

Weitere Rückschlüsse sind mit diesem Modell jedoch nur eingeschränkt möglich. Für weitere Erkenntnisse über konjugierte π -Systeme sind detailliertere Ansätze wie zum Beispiel die Hückel-MO-Theorie oder aktuelle quantenmechanische Rechenverfahren erforderlich. So führt die Abwesenheit der Coulomb-Potenziale der Atome dazu, dass die Maxima in der Elektronendichte an den Positionen der Atome beim Kastenmodell fehlen. Die relative Abfolge der Elektronendichte an den Stellen der Bindungen zwischen den Atomen kann durch das Kastenmodell jedoch qualitativ erläutert werden.

Anhang 1

Die Berechnung der Wellenlänge am Absorptionsmaximum führen wir hier für ein Beispiel durch. Wir benutzen dazu die homologe Reihe der 1,1'-Diethyl-4,4'-Cyaninkationen (Abbildung 12). Die einzelnen Moleküle dieser Reihe werden mit dem Parameter $j = 0, 1, 2, \dots$ nummeriert. Man erhält mit fol-

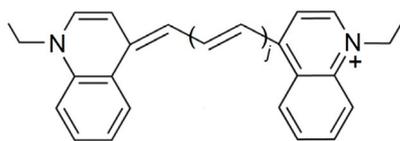


Abb. 12: Strukturformel der homologen Reihe der 1,1'-Diethyl-4,4'-Cyaninkationen

genden Gleichungen [17] für die Zahl der π -Elektronen k und die Länge des konjugierten π -Systems a :

$$k = 10 + 2j \quad a = k \cdot 0,14 \text{ nm}$$

Wir führen eine ausführliche Rechnung für $j = 0$ d.h. $k = 10$ durch:

Plancksches Wirkungsquantum: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Lichtgeschwindigkeit: $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Masse eines Elektrons: $m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Moleküllänge: $a = k \cdot 0,14 \text{ nm} = 1,4 \text{ nm}$ für $k = 10$

Energiegrundwert:

$$\tilde{E} = \frac{h^2}{8ma^2} = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (1,40 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2} = 3,07354 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

HOMO-LUMO-Energiedifferenz:

$$\Delta E = \tilde{E}(k+1) = 3,38089 \cdot 10^{-19} \text{ J für } k = 10$$

Absorptionsmaximum:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{3,38089 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 588 \text{ nm}$$

Die Übereinstimmung zwischen dem Modell und dem Experiment ist sehr gut. Für weitere Moleküle der homologen Reihe findet man leichte Abweichungen [17] wie in Tabelle 1 aufgelistet.

Tab. 1: Vergleich experimenteller Wellenlängen am Absorptionsmaximum mit Berechnungen mit dem Kastenmodell [17].

j	Name und CAS-Nummer	Berechnung	Experiment
0	1,1'-Diethyl-4,4'-Cyaninjodid CAS: 4727-49-5	588 nm	588 nm
1	1,1'-Diethyl-4,4'- Carbocyaninjodid CAS: 4727-50-8	714 nm	709 nm
2	1,1'-Diethyl-4,4'-Dicarbocyaninjodid CAS: 18300-31-7	840 nm	819 nm

In der Literatur findet man eine Reihe von Anwendungen dieses Modells auf andere konjugierte π -Systeme mit unterschiedlich guter Übereinstimmung [10,12–16]. Auch wenn man für die Reihe der Cyanine quantitative gute Übereinstimmung erhält, sagt das nichts über die Leistungsfähigkeit des Kastenmodells im allgemeinen aus. Die gute Übereinstimmung wird darauf zurückgeführt, dass bei den Cyaninen die Bindungslängen im konjugierten π -System weniger stark alternieren [10]. Für die Polyene, die lediglich aus konjugierten π -Bindungen bestehen und keine Seitengruppen besitzen, ist die Übereinstimmung weniger gut. Dies kann man leicht thematisieren, wenn man für die Moleküllänge der Polyene folgende Gleichung benutzt $a = 0,138 \text{ nm} \cdot k - 0,1411 \text{ nm}$. Führt man obige Berechnung für $k = 8$ also für vier konjugierte Doppelbindungen durch (1,3,5,7-Octatetraen), so erhält man $\lambda = 340 \text{ nm}$. Der experimentelle Wert liegt bei $\lambda = 304 \text{ nm}$. Andererseits ist es durchaus bemerkenswert, dass dieses einfache Modell sehr wohl die Größenordnung der absorbierten Wellenlänge richtig wiedergibt. Der Weg zu den modernen quantenchemischen Rechenmethoden ist lang, aber

die Prinzipien werden bereits durch das Kastenmodell wiedergegeben. In Arbeiten mit aktuellen Methoden der Quantenmechanik wird zunächst die Geometrie des Moleküls optimiert, bevor seine elektronische Struktur untersucht wird [19]. Die Berechnung mit modernen quantenchemischen Methoden liefert im allgemeinen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten unabhängig von der Substanzklasse.

Anhang 2

In diesem Anhang lösen wir die Schrödinger-Gleichung für das lineare und das zyklische Kastenmodell. Es handelt sich um Hintergrundinformationen, die im Unterricht nicht zwingend besprochen werden müssen, sich aber zum Beispiel als Grundlage für Referate oder Facharbeiten eignen.

Die Schrödinger-Gleichung ist eine Differentialgleichung, die die Wellenfunktion $\Psi(x)$ und ihre zweite Ableitung $\Psi''(x)$ enthält. Für den hier betrachteten eindimensionalen Fall, bei dem die potenzielle Energie null ist, lautet sie:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \Psi''(x) = E \Psi(x) \quad (\text{A1})$$

Wir suchen also eine Funktion, die wir nach zweifachem Ableiten bis auf einen Vorfaktor zurückerhalten. Dazu wählen wir eine Summe aus einer Sinus- und einer Kosinus-Funktion.

$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_B} x\right) + B \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_B} x\right) \quad (\text{A2})$$

Mit der Kettenregel berechnen wir die zweite Ableitung und fassen den Sinus- und den Kosinus-Term nach Ausklammern von $-(2\pi/\lambda_B)^2$ zu der ursprünglichen Wellenfunktion wieder zusammen:

$$\begin{aligned} \Psi''(x) &= -A \left(\frac{2\pi}{\lambda_B}\right)^2 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_B} x\right) - B \left(\frac{2\pi}{\lambda_B}\right)^2 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_B} x\right) \\ &= -\left(\frac{2\pi}{\lambda_B}\right)^2 \Psi(x) \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

Wenn wir Gleichung A3 in A1 einsetzen und durch $\Psi(x)$ teilen, erhalten wir:

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda_B^2} \quad (\text{A4})$$

Dies ist die Gleichung für die kinetische Energie (Gleichung 3), in der der Impuls nach De Broglie (Gleichung 1) enthalten ist.

Den Unterschied zwischen dem linearen und dem zyklischen System machen allein die Randbedingungen aus. Betrachten wir zunächst den linearen Fall. Hierfür gibt es zwei Randbedingungen:

$$\Psi(0) = 0 \quad \Psi(a) = 0 \quad (\text{A5})$$

Wegen $\cos(0) = 1$ muss $B = 0$ sein, denn nur in diesem Fall ist die Randbedingung $\Psi(0) = 0$ erfüllt. Damit fällt der Kosinus-Term in Gleichung A2 heraus. Die zweite Randbedingung $\Psi(a) = 0$ ergibt $\sin(a \cdot 2\pi/\lambda_B) = 0$. Die letzte Gleichung ist für $a \cdot 2\pi/\lambda_B = n\pi$ erfüllt, was zu der eingangs erwähnten Resonanzbedingung führt: $\lambda_B = 2a/n$. Die resultierende Wellenfunktion für den linearen Fall lautet also:

$$\Psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \quad (\text{A6})$$

Nun kommen wir zum zyklischen Fall. Hier betrachten wir zunächst nur die Randbedingungen, die an der Verbindungsstelle des Ringschlusses gelten:

$$\begin{aligned} \Psi(0) &= \Psi(a) \quad \text{identische Funktionswerte} \\ \Psi'(0) &= \Psi'(a) \quad \text{stetig differenzierbar} \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

Mit Gleichung A2 und $\Psi(0) = \Psi(a)$ erhalten wir:

$$A \underbrace{\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_B} 0\right)}_0 + B \underbrace{\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_B} 0\right)}_1 = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_B} a\right) + B \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_B} a\right)$$

$$\Rightarrow B = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_B} a\right) + B \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_B} a\right)$$

Diese Gleichung ist für $\lambda_B = a/n$ erfüllt, also für die Resonanzbedingung des zyklischen Falls. Es folgt für die Wellengleichung:

$$\Psi_n(x) = A \sin\left(\frac{2\pi n}{a} x\right) + B \cos\left(\frac{2\pi n}{a} x\right) \quad (\text{A8})$$

Gleichung A8 erfüllt auch die Bedingung $\Psi'(0) = \Psi'(a)$. Tatsächlich existiert jedoch nur *eine* periodische Randbedingung $\Psi(x) = \Psi(x+a)$, die besagt, dass die Amplitude der Wellenfunktion sich periodisch exakt wiederholt. Diese Randbedingung gilt folglich nicht nur an der Verbindungsstelle wie die Bedingungen A7 suggerieren, sondern darüber hinaus für den gesamten Ring. Damit ist gewährleistet, dass die konstruktive Interferenz im gesamten Ring vorliegt. Wir können uns leicht davon überzeugen, dass Gleichung A8 diese Bedingung ebenfalls erfüllt, wenn wir links $x \rightarrow x$ und rechts $x \rightarrow x+a$ einsetzen:

$$A \sin\left(\frac{2\pi n}{a} x\right) + B \cos\left(\frac{2\pi n}{a} x\right)$$

$$= A \sin\left(\frac{2\pi n}{a} (x+a)\right) + B \cos\left(\frac{2\pi n}{a} (x+a)\right)$$

$$\Rightarrow A \sin\left(\frac{2\pi n}{a} x\right) + B \cos\left(\frac{2\pi n}{a} x\right)$$

$$= A \sin\left(\frac{2\pi n}{a} x + 2\pi n\right) + B \cos\left(\frac{2\pi n}{a} x + 2\pi n\right)$$

Aufgrund der mathematischen Eigenschaft der Linearität der Schrödinger-Gleichung ist die Linearkombination von zwei Wellengleichungen, die selber Lösung der Schrödinger-Gleichung sind, auch eine Lösung. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass sich die Linearkombination in Gleichung A8 aus zwei unabhängigen Wellenfunktionen zusammensetzt. Diese lauten:

$$\Psi_{I,n}(x) = A \sin\left(\frac{2\pi n}{a} x\right) \quad (\text{A9})$$

$$\Psi_{II,n}(x) = B \cos\left(\frac{2\pi n}{a} x\right) \quad (\text{A10})$$

Wir erhalten also für jede Quantenzahl, die größer als null ist, zwei Wellenfunktionen gleicher Wellenlänge, die zu zwei entarteten Energieniveaus führen. Der Unterschied zwischen den beiden Funktionen ist die Verschiebung um $\pi/2$ gegeneinander, die durch die entsprechende Verschiebung zwischen der Sinus- und der Kosinus-Funktion gegeben ist. Diese Verschiebung ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt.

Wenn man statt der reellen Funktion A2 eine komplexe Wellenfunktion vom Typ $\Psi = A e^{-im_l\phi}$ mit dem Winkel ϕ der Kreisbewegung und der Quantenzahl m_l nutzt, dann kann man zeigen, dass die beiden entarteten Energieniveaus Drehimpulsen entsprechen, die unterschiedliche Vorzeichen haben. Bedenkt man, dass der quantenmechanische Drehimpulsoperator die erste Ableitung beinhaltet, so ist dies auch für die Funktionen A9 und A10 zumindest plausibel, da sie ihre Ableitungen auch unterschiedliche Vorzeichen enthalten. Mit dem gleichen Argument der ersten Ableitung kann man folgern, dass der Zustand $n = 0$ keinen Bahndrehimpuls hat, da

die Ableitung einer konstanten Funktion null ist. Auf die rigorose Betrachtung mit einer komplexen Wellenfunktion wird hier aufgrund der Anbindung an die Schulmathematik verzichtet.

Die Amplituden der Wellenfunktionen können wir mit der Normierungsbedingung berechnen, die besagt, dass die Gesamtwahrscheinlichkeitsdichte [8] ein Elektron im Kasten zu finden eins sein muss:

$$\int_{x=0}^a \Psi^2(x) dx = 1 \quad (\text{A11})$$

Als Ergebnis erhalten wir für Gleichung A8 $A = B = \sqrt{1/a}$. Für Gleichung 2 bzw. A6 sowie wegen der Entartung auch für die Gleichungen A9 und A10 führt die Normierung zu $A = B = \sqrt{2/a}$.

Hierbei ist zwischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte zu unterscheiden. Die Teilchenzahldichte $\rho_N = N/V$ gibt die Anzahl der Teilchen N pro Volumen an. Für die Teilchenzahl ist dann nach Umstellen $N = \rho_N \cdot V$. Da das Kastenmodell eindimensional ist, ist die Teilchenzahldichte $\rho_N = N/a$ mit der Kastenlänge a . Wenn nach Born $\Psi^2(x)$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ist, dann ist $\Psi^2(x) \cdot a$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit. In einem infinitesimal kleinen Längenelement dx ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gegeben durch $dP(x) = \Psi^2(x) dx$. Hierbei ist auch eine Betrachtung der Einheiten hilfreich. Die normierte Wellenfunktion lautet:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin\left(\frac{2\pi n}{a} x\right)$$

Folglich hat $\Psi^2(x)$ die Einheit $1/m$, also Teilchen pro Länge, und ist somit eine Dichte. Damit ist $\Psi^2(x) dx$ eine dimensionslose Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Nun kommen wir zum Benzol zurück und berechnen die Elektronendichte mit

$$P(x) = 2 \Psi_0^2(x) + 2 \Psi_{I,1}^2(x) + 2 \Psi_{II,1}^2(x) \quad (\text{A12})$$

Wir erhalten einen konstanten Wert $P(x)$ im gesamten Ring. Der Grund hierfür ist einerseits, dass $\Psi_0^2(x) = B^2$ konstant ist (vergleiche Gleichung A8 und Abbildung 9a) und $\Psi_{I,1}^2(x)$ und $\Psi_{II,1}^2(x)$ (Abbildungen 9b und 9c) gegeneinander verschoben sind und sich wie $\sin^2(x) + \cos^2(x) = 1$ (siehe mathematische Formelsammlungen) zu einer Konstanten addieren. Die im gesamten Ring konstante π -Elektronendichte spiegelt demnach auf Benzol bezogen den experimentellen Befund wieder, dass alle C–C Bindungen gleich lang sind. Wie im Text erläutert, erfordert eine vollständige Beschreibung die Coulomb-Potenziale der Atome.

Dank

Der Autor dankt Priv.-Doz. Dr. Michael Hanrath (Theoretische Chemie, Universität zu Köln) für Diskussionen, Kritik und Anregungen, die zur Verbesserung des Manuskripts beigetragen haben. Außerdem bedankt sich der Autor bei den Schülern des Freien Christlichen Gymnasiums Düsseldorf, die im Rahmen eines einjährigen Projektkurses „Chemische Quantenmechanik“ unterschiedliche Themen bearbeitet haben, für vielfältige Diskussionen, die zu dieser Arbeit beigetragen haben. Dies sind Alina Höhmann, Frederik Guddat, Lennard Kloock, Ngoc-Duc-Tom Nguyen, Daniel Pliev und Sven Völkner.

Literatur

- [1] De Broglie, L. (1923). Waves and Quanta. *Nature* **112**, 540.
- [2] Davisson, C., Germer, L. H. (1927). Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. *Phys. Rev.* **30**, 705–740.
- [3] Jönsson, C. (1961). Elektroneninterferenzen an mehreren künstlich hergestellten Feinspalten. *Z. Phys.* **161**, 454–474.
- [4] Sommerfeld, A. (1928). Zur Elektronen Theorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik. I. Teil: Allgemeines, Strömungs- und Austrittsvorgänge. *Z. Phys.* **47**, 1–32.
- [5] Schmidt, O. (1938). Die Beziehungen zwischen Dichteverteilung bestimmter Valenzelektronen (B- Elektronen) und Reaktivität bei aromatischen Kohlenwasserstoffen. *Z. Phys. Chem. B.* **39**, 59–82.
- [6] Schmidt, O. (1940). Das Kastenmodell in Theorie und Praxis der aromatischen Verbindungen. *Ber. d. D. Chem. Ges.* **73**, A97–A116.
- [7] Schmidt, O. (1941). Verschiebungen in den Absorptionsspektren einkerniger Aromaten. *Ber. d. D. Chem. Ges.* **74**, 987–1001.
- [8] Born, M. (1926). Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge. *Z. Phys.* **37**, 863–867. Fußnote auf S. 865.
- [9] Pauli, W. (1925). Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Z. Phys.* **31**, 765–783.
- [10] Autschbach, J. (2007). Why the Particle-in-a-Box Model Works Well for Cyanine Dyes but Not for Conjugated Polyenes. *J. Chem. Edu.* **84**, 1840–1845. In dieser Arbeit ist eine analytische Lösung für die Energie für ein sinusförmiges periodisches Potenzial angegeben. Das dort im weiteren künstlich eingeführte alternierende sinusförmige Potenzial an den Bindungsstellen ist jedoch kritisch zu betrachten, da Eigenschaften in das Modell implementiert werden, die man als Ergebnis erwartet.
- [11] Kronig, R. de L., Penny, W. G. (1930). Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices. *Proc. Roy. Soc.* **A130**, 499–513.
- [12] Kuhn, H. (1949). A Quantum-Mechanical Theory of Light Absorption of Organic Dyes and Similar Compounds. *J. Chem. Phys.* **17**, 1198–1212.
- [13] Kuhn, H. (1959). Neuere Untersuchungen über das Elektronengasmodell organischer Farbstoffe. *Angewandte Chemie* **71**, 93–101.
- [14] Brooker, L. G. S. (1942). Spectra of dye molecules. Absorption and resonance in dyes. *Rev. Mod. Phys.* **14**, 275–293.
- [15] Klessinger, M. (1978). Konstitution und Lichtabsorption organischer Farbstoffe. *Chemie in unserer Zeit* **12**, 1–11.
- [16] G Baars, Quantenchemie farbiger Stoffe mit Heisenberg und Einstein (2011). hep verlag, 1. Auflage, ISBN-10: 3039057588; vergriffen, alternativ siehe: <https://www.phbern.ch/quantenchemie/modul-3.html> (Kapitel 3, abgerufen am 24.04.2017). Diese Arbeit enthält eine Vielzahl von praktischen Berechnungen. Jedoch wird in dieser Arbeit argumentiert, dass bei der Berechnung der absorbierten Wellenlänge bei den Polyenen im Gegensatz zu den Cyaninen ein Korrekturterm für die potenzielle Energie berücksichtigt werden muss. Dazu wird ähnlich wie in [10] ein an den Bindungen alternierendes Potenzial eingeführt. Kritisch anzumerken ist, dass man einen Beitrag der potenziellen Energie nicht einfach der HOMO-LUMO-Differenz zuschlagen kann, sondern man das Potenzial zur Berechnung der Wellenfunktionen und der Energieeigenwerte in die Schrödinger-Gleichung einsetzen muss.
- [17] Heilbronner, E., Bock, H. (1968). Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim .
- [18] Pauling, L., Wheland, G. W. (1933). The nature of the chemical bond. V. The quantum-mechanical calculation of the resonance energy of benzene and naphthalene and the hydrocarbon free radicals. *J. Chem. Phys.* **1**, 362–374.
- [19] Schreiber, M., Buß, V., Fülischer, M. P. (2001). The electronic spectra of symmetric cyanine dyes: A CASPT2 study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3906–3912.

Eingegangen am 1. Dezember 2017

Angenommen am 6. Juni 2018

Online veröffentlicht am 9. November 2018