

Vorlesungsmitschrift Quantenmechanik

Vorlesender: Prof. W. Goedel

Thomas Lenk

20. Februar 2010

klassische Physik:

- Kraft = Masse * Beschleunigung
- Kraft = Impulsänderung / Zeit
- Impuls = mv
- kinetische Energie = $\frac{1}{2}mv^2$
- anziehende und repulsive Kräfte:
 - Gravitationskraft
 - Elektrostatik
 - magnetische Kräfte
- Felder und Potentiale:
 - Gravitation
 - elektrostatisch
 - magnetisch
- Schwingungen
- Wellen

klassische Physik

- Materie mit konstanter Masse
Geschwindigkeit
Impuls mv
Kraft = $\frac{\text{Impulsänderung}}{\text{Zeit}} = \text{Masse} \cdot \text{Beschleunigung}$
Ladung
Felder: Gravitation, Elektrisch, Magnetisch
- Wellen: Oberflächenwellen, Schallwellen, Lichtwellen
Brechung
Beugung
von beschleunigter, abgebremster Strahlung geht eine elektromagnetische Welle aus

1 Die Probleme der klassischen Physik - und ihre Lösungen

Strahlung eines schwarzen Körpers

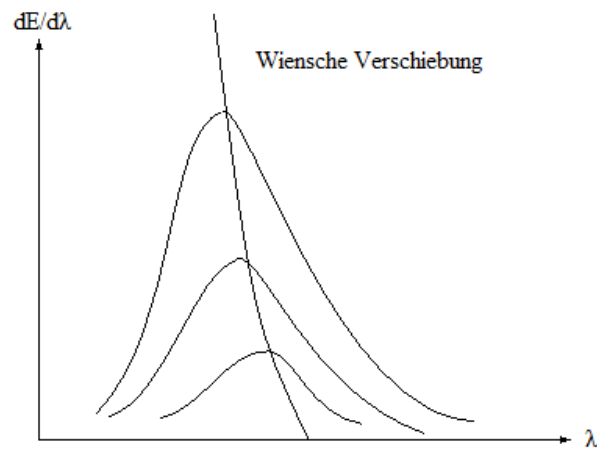


Abbildung 1: Wiensche Verschiebung

Rayleigh:

Annahme: Im schwarzen Körper gibt es Elemente, die schwingen können und aufgrund ihrer Schwingungen elektromagnetische Strahlung aussenden

Equipartition: Energie pro Freiheitsgrad pro Molekül: $\frac{1}{2}k_B T \rightarrow \sim T$

$\rightarrow$ Abstrahlungsamplitude $\sim v^2 \sim \lambda^{-2}$ $v\lambda = c$

$\rightarrow$ Abgestrahlte Leistung $\sim \lambda^{-4}$ Rayleigh-Jeans-Gesetz

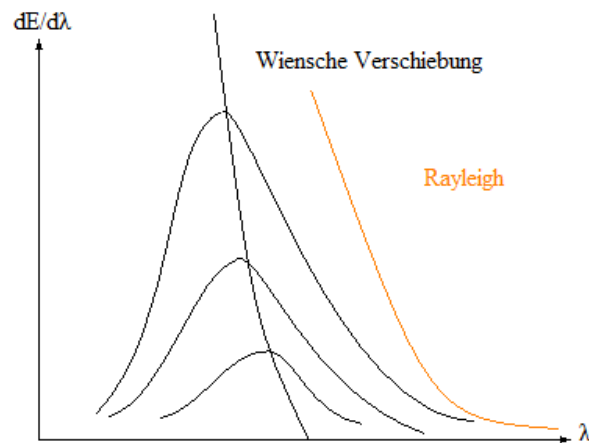


Abbildung 2: Wiener Verschiebung mit Rayleigh-Gesetz

Planck modifiziert das Rayleigh-Jeans-Gesetz um die Annahme, dass nicht mehr alle Schwingungsamplituden erlaubt sind, sondern nur ganzzahlige Vielfache einer Gradamplitude.

$\Rightarrow$ Plancksches Strahlungsgesetz:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left(e^{\left(\frac{hc}{\lambda k_B T} \right)} - 1 \right)}$$

Das Strahlungsgesetz benötigt eine Konstante h , das „Wirkungsquantum“ $[h] = J \cdot s$

Für sehr große λ :

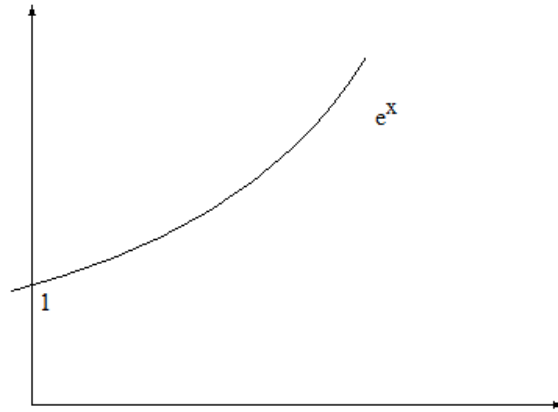


Abbildung 3: Planksches Gesetz

$$e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} \sim 1 + \frac{hc}{\lambda k_B T}$$

→ für hohe Werte von λ konvergieren Plank und Rayleigh-Jeans

Wärmekapazitäten von Festkörpern

Dulong-Petit-Gesetz:

Wärmekapazität eines Festkörpers:

$$c_{v,m} = 3R \Rightarrow U = 3Nk_B T$$

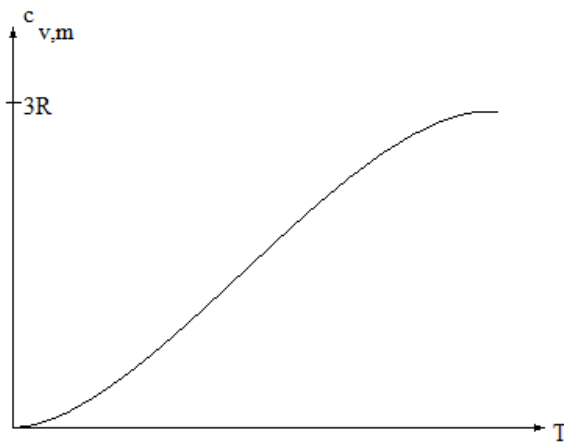


Abbildung 4: $c_{v,m}$ -T-Diagramm

Einstein: In einem Festkörper seien wiederum nur Vielfaches von Schwingungsamplituden erlaubt (nur eine Frequenz berücksichtigt)

$$U = \frac{3N h \nu}{e^{\left(\frac{h \nu}{k_B T} - 1\right)}}$$

Für große Werte von T:

$$\rightarrow e^{\frac{h \nu}{k_B T}} \sim 1 + \frac{h \nu}{k_B T} \Rightarrow \text{Dulong-Petit ist erfüllt.}$$

Der Photoelektrische Effekt

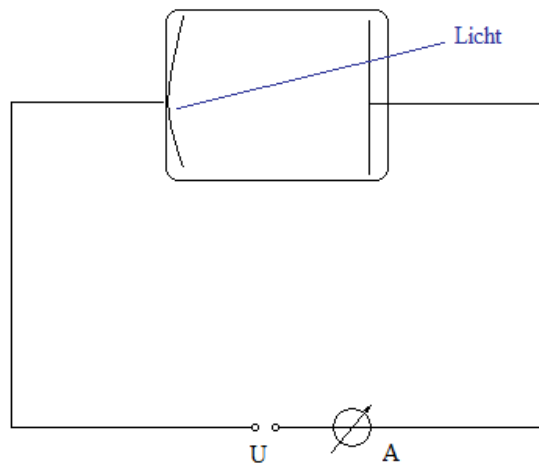


Abbildung 5: Schaltplan des Versuches

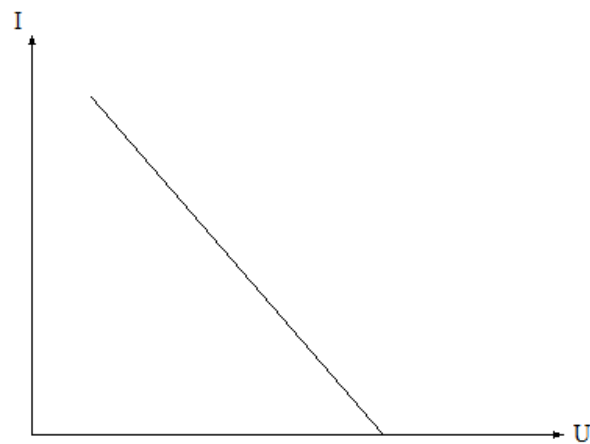


Abbildung 6: Erhöht man die Gegenspannung, so fließt irgendwann kein Strom mehr

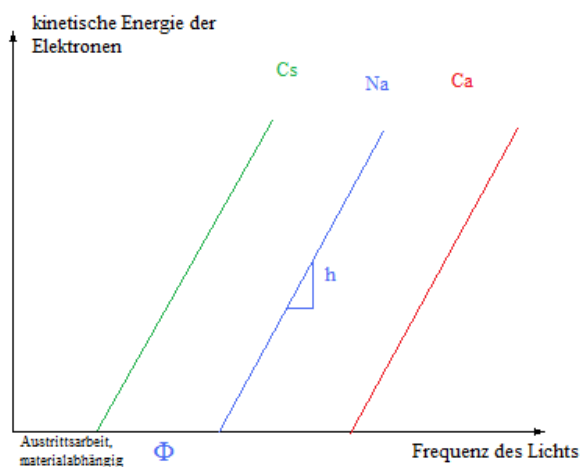


Abbildung 7: Die Frequenz des Lichtes, die benötigt wird um Elektronen rauszulösen, ist Materialabhängig

Licht ist eine Welle, aber die Energie wird auf die Metalloberfläche „in Paketen“ übertragen. $h\nu$

Wellen-Teilchen-Dualismus

Streu- und Beugungsexperimente zeigen, dass sich Elektronen wie Wellen verhalten.

1925 - Entdeckung der Elektronendiffraktometrie

Beugung von Elektronen an einem Kristall

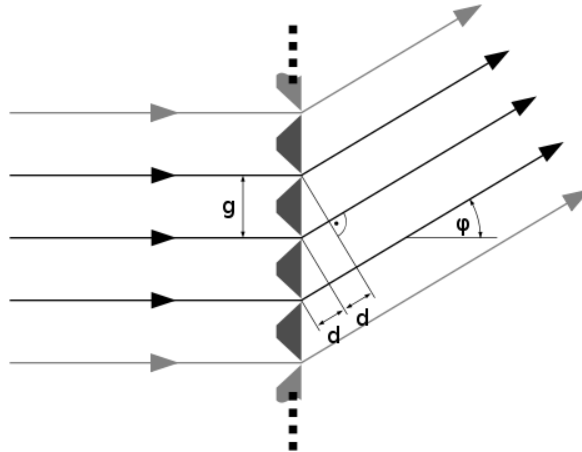


Abbildung 8: Beugung an einem Spalt [?]

Beugungsbedingung: $d \sin \vartheta = n\lambda$

Beugung an einem Gitter:

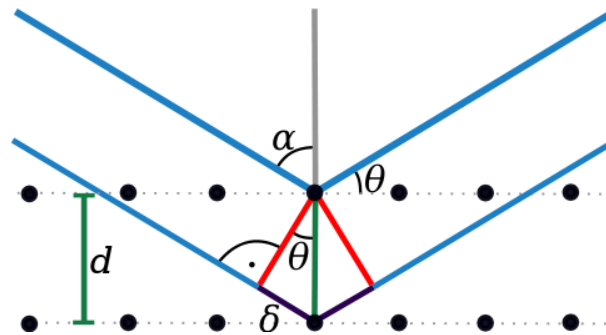


Abbildung 9: Beugung an einem Gitter [?]

Konstruktive Interferenz, wenn $n\lambda = 2d \sin \vartheta$, das ist die Bragg'sche Bedingung.

Bestrahlt man einen Kristall mit Elektronen, so zeigen diese ganz analog zur Beugung elektromagnetischer Strahlung Beugungsbilder.

Aufgrund der Bragg'schen Bedingung kann man nun den Elektronen Wellenlängen zuordnen.

⇒ de-Broglie-Beziehung:

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

Beugung von Elektronen am Doppelspalt

Beugung von Licht am Doppelspalt (Young'sches Beugungsexperiment)

- wurde ca. 1800 verwendet, um zu zeigen, das Licht Wellennatur hat
- wurde 1961 verwendet um ebenfalls zu zeigen, dass Elektronen Wellennatur haben (Jönsson, Uni Tübingen)

- 1974 wurde gezeigt, dass diese Experiment auch dann zu Beugungsbildern führt, wenn die Wahrscheinlichkeit dafür, dass 2 Elektronen im Strahlengang sind, verschwindend gering ist. *Die Messung eines Elektrons erfolgt mit einem sogenannte Elektronenmultiplier.*

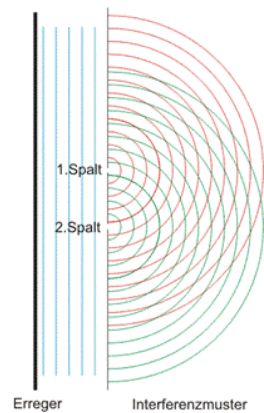


Abbildung 10: Beugung am Doppelspalt [?]

Rutherford'sches Streuexperiment

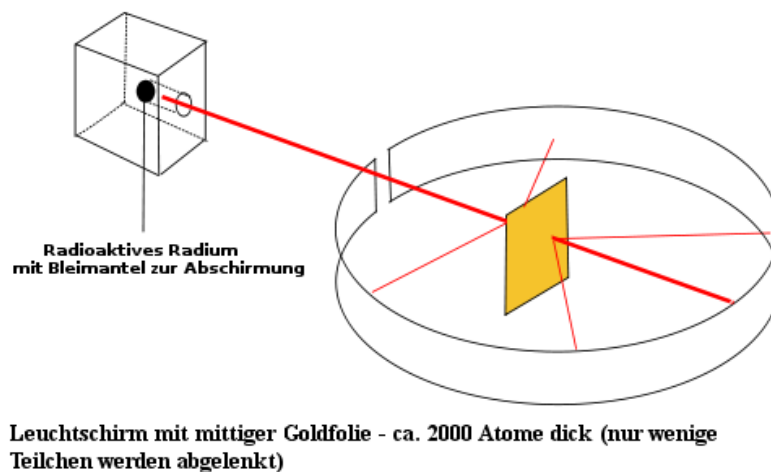


Abbildung 11: Versuchsaufbau [?], Text im Bild modifiziert

Aus der Intensitätsverteilung und der Annahme einer hyperbelförmigen Flugbahn konnte Rutherford den Radius der Störzentren berechnen → Atome bestehen aus einem sehr kleinen Kern mit positiver Ladung. Um den Kern ist nahezu nichts, wo sich die Elektronen mit sehr geringer Masse aufhalten. Für das Elektron sind Zentrifugalkraft und elektrostatische Anziehungskraft gleich.

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

$$mv^2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

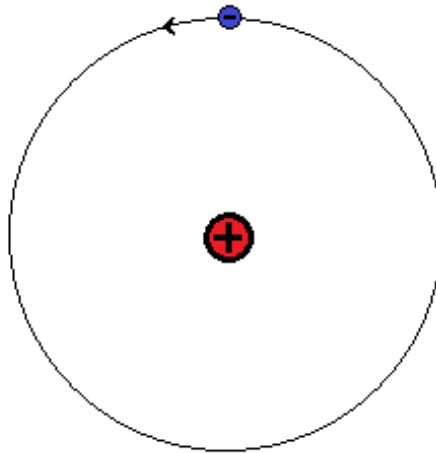


Abbildung 12: Rutherfords Vorstellung vom Atombau

Das Rutherford'sche Atommodell erklärt nicht:

- Warum sich auf Kreisbahnen um den Kern bewegende Elektronen keine elektromagnetische Wellen abstrahlen (nach klassischer Elektrodynamik müssten sie es tun)
- Warum Atome nicht bei jeder Wellenlänge Licht absorbieren bzw. emittieren könne
- Warum Atome in erster Näherung Kugeln und keine Scheiben sind

Die Emission von Licht durch Atome lässt sich durch Balmer-Serien beschreiben.
z.B. bei Wasserstoff gilt:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

wobei R_H die Rydberg-Konstante und n eine beliebige ganze Zahl ist.

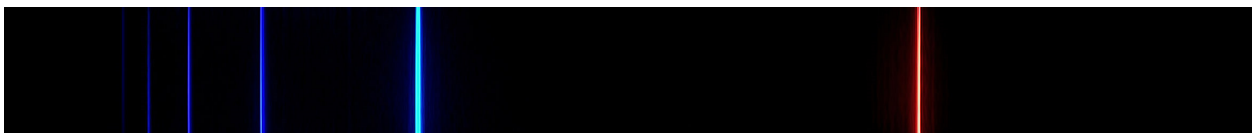


Abbildung 13: Balmer-Serie[?]

Termschema nach Ritz

Sämtliche Linien der Absorption bzw. Emission lassen sich auf die Kombination zweier Terme zurückführen.

$$\frac{1}{\lambda} = T_1 - T_2$$

Bohrsches Atommodell

- Elektronen umkreisen den positiven Kern auf kreisförmigen oder elliptischen Bahnen, *wir betrachten nur Kreisbahnen*
- Die Kreisbahnen unterscheiden sich voneinander in der Energie der Elektronen
- Ein Elektron kann von Kreisbahn zu Kreisbahn wechseln, indem es Licht absorbiert oder emittiert, dessen Frequenz $= \frac{\Delta E}{h}$ ist.

- Auf der Kreisbahn herrscht Gleichgewicht zwischen Zentrifugalkraft und elektrostatischer Anziehungskraft
- erlaubt sind nur Kreisbahnen deren Drehimpuls $r \times \vec{p}$ ein Vielfaches von $\frac{h}{2\pi}$ ist
- auf diesen Kreisbahnen strahlen die Elektronen keine elektromagnetische Strahlung ab

Drehimpuls ist ein Vielfaches von $\frac{h}{2\pi}$:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \Leftrightarrow 2\pi r = \frac{nh}{p} = n\lambda$$

Wobei der letzte Schritt mit Hilfe der de-Broglie-Beziehung erfolgt.

Diese Bedingung lässt sich so deuten, dass der Umfang der Kreisbahn ein Vielfaches der Wellenlänge des Elektrons ist.

Berechnung der charakteristischen Absorptionen / Emissionen

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad (1)$$

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt:

$$\frac{nh}{2\pi} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{v} \quad (3)$$

$$\rightarrow v = \frac{q_1 q_2}{2h\epsilon_0} \frac{1}{n}$$

$$v^2 = \frac{q_1^2 q_2^2}{4h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$$

Energie des Elektrons auf der Kreisbahn setzt sich zusammen aus elektrostatischer Energie und kinetischer Energie

$$\Delta E_{\text{elektrostat}} = \int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} dr = -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) = -m(v_2^2 - v_1^2)$$

$$\Delta E_{\text{kinetisch}} = \frac{1}{2} m(v_2^2 - v_1^2)$$

$$\Delta E_{\text{gesamt}} = \frac{1}{2} m(v_1^2 - v_2^2)$$

Das Tauschen der Geschwindigkeit in der Klammer durch Addition

$$\Delta E = \frac{1}{2} m \frac{q_1^2 q_2^2}{4h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Für Wasserstoff:

$$\frac{1}{\lambda} = \underbrace{\frac{m_e e^4}{8h^3 c \epsilon_0^2}}_{\text{Rydberg-Konstante}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Das Bohrsche Modell stimmt mit den beobachteten Spektren überein und wurde nachträglich zusätzlich durch den Frank-Hertz-Versuch bestätigt. Es erklärt aber immer noch nicht, warum Atome keine Scheiben sind und warum die Elektronen keine Energie verlieren. Es erklärt auch nicht, warum das unterste Niveau kein magnetisches Moment hat.

In Verbindung mit der de-Broglie-Beziehung, die ca. 1 Jahr später aufgestellt wurde, führte das Bohrsche Modell in eine Betrachtungsweise ein, in der das Elektron als stehende Welle aufgefasst wurde.

Die Beschreibung eines Teilchens als Welle funktioniert zunächst einmal, wenn wir das Teilchen auf einen Kreis setzen und uns über Anfang und Ende der Welle keine Gedanken machen müssen.

Bei einem Teilchen, dass sich frei im Raum bewegt, können wir entweder annehmen, es sei eine unendlich

ausgedehnte Welle (dann kann es überall sein), oder wir können annehmen, dass es ein Wellenzug ist.



Abbildung 14: Vergleich unendliche Wellen - Wellenzug

Vergleich mit der Akustik: eine schwingende Geigensaite, die ständig angeregt wird, sendet eine unendlich ausgedehnte Welle, ein explodierender Knallkörper einen Wellenzug.

Wenn wir annehmen, dass ein Teilchen durch einen endlichen Wellenzug beschrieben werden kann, so können wir diesen Wellenzug als eine unendliche Summe unendlicher Wellen auffassen. Dies bedeutet, dass unser Teilchen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit einen von der De-Broglie-Beziehung abweichenden Impuls hat.

$$\delta x \cdot \delta p = \frac{h}{2\pi} = \hbar$$

$$\delta x = \sqrt{\sigma_x^2} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

$$\delta p = \sqrt{\sigma_p^2} = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2}$$

2 Schrödingers Interpretation der Wellennatur eines Teilchens

$$\Psi(x) = a \cdot \cos \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x + i \cdot a \sin \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x$$

mit der Eulerschen Relation:

$$\Psi(x) = a \exp \left(i \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x \right)$$

Einsetzen der De-Broglie-Beziehung:

$$\Psi(x) = a \exp \left(i \frac{2\pi \cdot x \cdot p}{h} \right) = a \exp \left(\frac{i}{\hbar} \cdot x \cdot p \right)$$

$$\frac{\partial \Psi(x)}{\partial x} = a \frac{i}{\hbar} p \exp \left(\frac{ixp}{\hbar} \right) = \frac{i}{\hbar} \cdot \Psi \cdot p$$

$$p \cdot \Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi$$

Das gilt nur für unendliche Wellen, deren Wellenlänge ortsunabhängig ist und somit auch p ortsunabhängig ist.

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi = a \left(\frac{i \cdot p}{\hbar} \right)^2 \exp \left(i \frac{x \cdot p}{\hbar} \right) = \frac{-p^2}{\hbar^2} \Psi$$

Aus der klassischen Mechanik kennen wir die Hamilton-Funktion

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \underbrace{V(x)}_{\text{potentielle Energie}} = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} + V(x)$$

Schrödinger postuliert, dass wir die klassische Mechanik auf die Beschreibung von Teilchen als Welle übertragen können, indem wir die klassischen Größen - Ort und Impuls - durch „Operatoren“ ersetzen können.

- Ort $\rightarrow$ Ort $\cdot$ Wellenfunktion

- Impuls $\rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ Wellenfunktion
- potentielle Energie $\rightarrow$ potentielle Energie $\cdot$ Wellenfunktion

Dies bedeutet, dass die Hamilton-Funktion durch folgende Funktion zu ersetzen ist:

$$E\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + V(\Psi) \quad \text{zeitunabhängige Schrödingergleichung}$$

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

Wobei H der Hamilton-Operator ist.

$$E\Psi = H\Psi$$

Schrödinger geht weiter, indem er annimmt, dass eine Welle ein komplexes dreidimensionales Gebilde sein kann.

Daher wird aus $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi \\ &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi \\ &= \nabla^2 \Psi \end{aligned}$$

Wobei ∇ der Laplace-Operator ist.

2.1 Zeitabhängigkeit

$$\begin{aligned} a &= a_0 \exp\left(-i \frac{t}{\tau}\right) \\ &= a_0 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \epsilon \cdot t\right) \\ \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \epsilon \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \epsilon t\right) = -\frac{i}{\hbar} \epsilon \Psi \\ i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \epsilon \Psi \end{aligned}$$

Man kann zeigen, dass ϵ gleich der Energie unseres Teilchens ist.

$$\Rightarrow H\Psi = E\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \text{zeitabhängige Schrödinger-Gleichung}$$

In der Schrödinger-Gleichung ordnen wir einem Teilchen eine Wellenfunktion Ψ zu. Diese erstreckt sich über den gesamten Raum und hat an jeder Stelle im Raum einen Wert, der im allgemeinen von Ort und der Zeit abhängt.

Schrödinger hat gezeigt, dass

$$\begin{aligned} \text{Impuls} &= \frac{1}{\Psi} \cdot i\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial x} \Psi \quad (\text{für einen eindimensionalen Fall}) \\ \text{Impuls}^2 &= \frac{1}{\Psi} \cdot (-\hbar^2) \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi \\ \text{kinetische Energie} &= \frac{1}{2m} \frac{1}{\Psi} \cdot (-\hbar^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi \end{aligned}$$

Die potentielle Energie V ist keine Funktion der Wellenfunktion. Wollen wir also die Gesamtenergie erhalten:

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \cdot \Psi + V \cdot \Psi}_H = E \cdot \Psi$$

Hamilton-Operator $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V$

Die zeitliche Ableitung der Wellenfunktion ergibt wiederum die Energie

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = E\Psi$$

Man kann deshalb schreiben

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \cdot \Theta(t)$$

2.2 Bornsche Interpretation der Schrödingergleichung

Die Wahrscheinlichkeit unser Teilchen in einem Volumen zwischen x_1 und x_2 , y_1 und y_2 , z_1 und z_2 zu finden sei:

$$\text{Wahrscheinlichkeit} = P = \int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{z_1}^{z_2} \Psi^* \cdot \Psi dz dy dx$$

Wobei Ψ^* die konjugiert komplexe Zahl zu Ψ ist:

$$\begin{aligned}\Psi &= a + ib \\ \Psi^* &= a - ib \\ \Psi^* \Psi &= a^2 + b^2\end{aligned}$$

Die Bornsche Interpretation bietet zwei Vorteile:

- wir haben eine anschauliche Möglichkeit, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit unseres Teilchens auszudrücken
- Wir schränken uns in der Lösung der Schrödingergleichung auf Funktionen ein, deren Raumintegral $\Psi^* \Psi$ gleich 1 ist

Allgemeine Erwartung an die Lösungen der Schrödingergleichung:

- Zeitabhängigkeit

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = E\Psi$$

- an jedem Ort verlaufen die zeitlichen Änderungen synchron
- die Zeitabhängigkeit des Realteils ist dann am größten, wenn der Wert des Imaginärteils am größten ist. $\rightarrow \Psi^* \Psi$ kann zeitlich konstant sein, auch wenn die Wellenfunktion zeitabhängig ist.

- Ortsabhängigkeit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi - V\Psi$$

- Ψ muss eindeutig, integrierbar (integrierbar) und normiert sein
- Ψ muss stetig und überall dort, wo Ψ nicht null ist, zweifach differenzierbar sein.
- —Krümmung— $\sim |\Psi|$
- Krümmung richtet sich danach, ob $E > V$ ist oder umgekehrt:

$$\begin{aligned}E > V &\rightarrow \text{Krümmung} \sim -\Psi \\ E < V &\rightarrow \text{Krümmung} \sim \Psi\end{aligned}$$

- Ψ ist nicht automatisch gleich null, wenn $E < V$

Unsere Erwartung als Skizze:

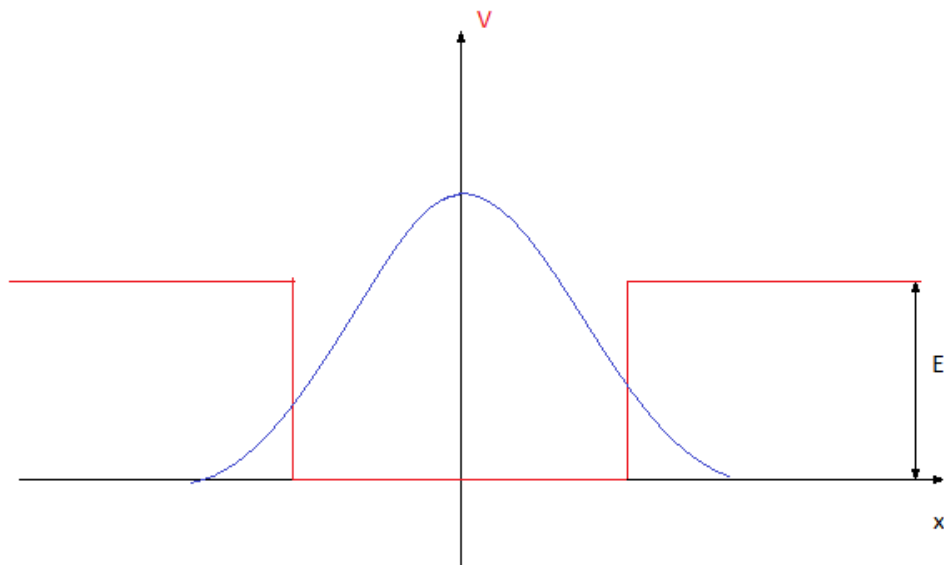


Abbildung 15: Die Krümmung der blauen Kurve ändert sich an dem Schnittpunkt mit der roten Funktion

3 Lösungen der Schrödinger-Gleichung

3.1 Lösung für das Teilchen im Kasten

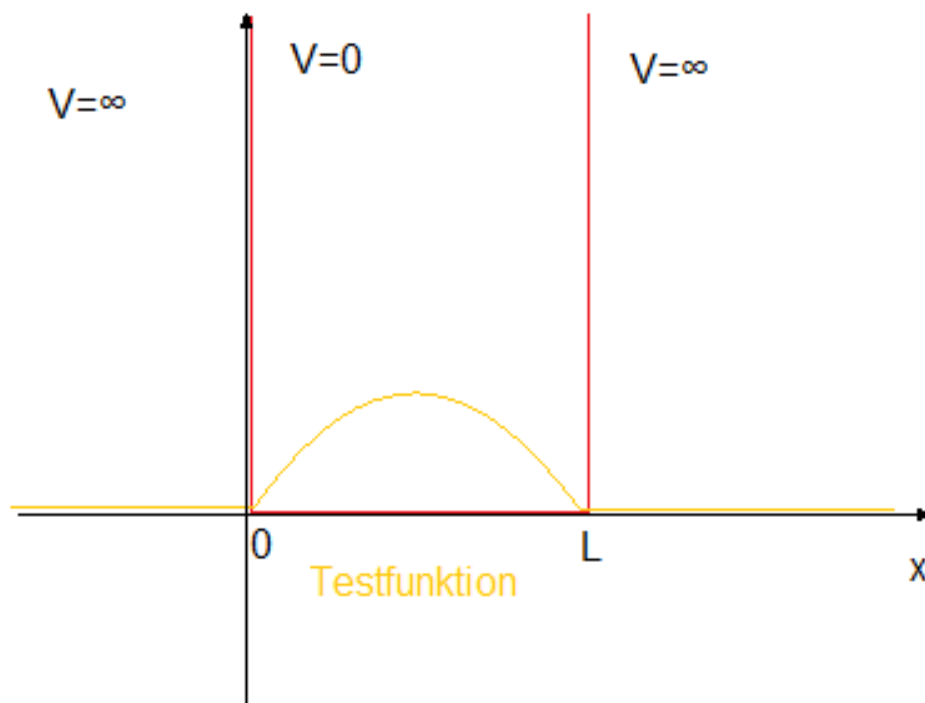


Abbildung 16: Skizze zur Aufgabenstellung

$$H\Psi = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi$$

Testfunktion:

$$\Psi = c \cdot \cos(kx) + d \cdot \sin(kx)$$

Randbedingungen:

$$\begin{aligned}\Psi(x=0) &= 0 \Rightarrow C = 0 \\ \Psi(x=L) &= 0 \Rightarrow k = \frac{n\pi}{L} \quad n = 1, 2, 3, \dots \\ E &= \frac{k^2 \cdot \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}\end{aligned}$$

Ableitungen:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} \sin(kx) &= k \cos(kx) \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin(kx) &= k^2 \sin(kx)\end{aligned}$$

Mit der Bedingung, dass das Integral unter der Kurve 1 ist:

$$\begin{aligned}1 &= \int_0^L \Psi \Psi^* dx = \int_0^L D^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \\ &= D^2 \left[\frac{1}{2}L - \frac{\sin\left(\frac{2n\pi}{L}L\right)}{4\frac{n\pi}{L}L} - \frac{1}{2} \cdot 0 - \frac{\sin\left(\frac{2n\pi}{L}0\right)}{4\frac{n\pi}{L}0} \right] \\ &= \frac{1}{2}D^2L \\ \Rightarrow D &= \sqrt{\frac{2}{L}} \text{ oder } D = -\sqrt{\frac{2}{L}} \text{ oder } D = \sqrt{-\frac{2}{L}} \text{ oder } D = -\sqrt{-\frac{2}{L}}\end{aligned}$$

3.2 Lösung für den harmonischen Oszillator

$$V = \frac{1}{2}kx^2$$

Wobei k die Federkonstante ist. Aus der klassischen Mechanik wissen wir: $\sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi v$ (v = Schwingungsfrequenz)

$$\Rightarrow \hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + \frac{1}{2}kx^2\Psi = E\Psi \quad (4)$$

Wir definieren:

$$y = \left(\frac{\sqrt{k \cdot m}}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} x \Rightarrow x^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{k \cdot m}} y^2 \quad (5)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \left(\frac{\sqrt{k \cdot m}}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\sqrt{k \cdot m}}{\hbar} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad (6)$$

Aus (??),(??) und (??) folgt:

$$\begin{aligned}-\hbar \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi + \hbar \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} y^2 \Psi &= E\Psi \\ \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi - y^2 \Psi &= -2 \underbrace{\sqrt{\frac{m}{k}} \frac{E}{\hbar}}_{\lambda} \Psi\end{aligned}$$

Wobei λ ein Parameter ist.

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi - y^2 \Psi = -\lambda \Psi$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial y} + y\right)}_{\hat{a}} \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial y} - y\right)}_{\hat{a}^\dagger} \Psi = \left(\frac{\partial}{\partial y} + y\right) \left(\frac{\partial}{\partial y} \Psi - y \Psi\right)$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi + y \frac{\partial}{\partial y} \Psi - \underbrace{\frac{\partial}{\partial y}(y \Psi)}_{\text{Kettenregel anwenden führt zu}} - \Psi \frac{\partial}{\partial y} y - y \frac{\partial}{\partial y} \Psi - y^2 \Psi$$

$$\hat{a} \hat{a}^\dagger \Psi = \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} - y^2 - 1\right) \Psi$$

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} \Psi = \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} - y^2 + 1\right) \Psi$$

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} \Psi = \hat{a} \hat{a}^\dagger \Psi + 2 \Psi$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi - y^2 \Psi = -\lambda \Psi$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi - y^2 \Psi + 1 = -(\lambda - 1) \Psi$$

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} \Psi = -(\lambda - 1) \Psi$$

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \Psi_\lambda = \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} \Psi_\lambda + 2 \hat{a} \Psi_\lambda$$

$$= -(\lambda - 1) \hat{a} \Psi_\lambda + 2 \hat{a} \Psi_\lambda$$

$$= -(\lambda - 3) \hat{a} \Psi_\lambda$$

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} \Psi_{\lambda-2} = -([\lambda - 2] - 1) \Psi_{\lambda-2}$$

$$= -(\lambda - 3) \Psi_{\lambda-2}$$

$$\Rightarrow \Psi_{\lambda-2} = \hat{a} \Psi_\lambda$$

Das heißt, es sind Serien an Werten für λ und zugehörigen Wellenfunktionen Ψ zulässig, die sich auseinander ergeben.

analog:

$$\hat{a}^\dagger \Psi_\lambda = \Psi_{\lambda+2}$$

Deswegen heißt $\hat{a}$ Abbauoperator und $\hat{a}^\dagger$ Aufbauoperator.

Zunächst einmal sieht es so aus, als ob wir durch beliebig häufiges Anwenden des Operators $\hat{a}$ zu negativen Eigenwerten und somit zu negativen Energien des harmonischen Oszillators gelangen könnten.

Wir fordern deshalb:

$$\hat{a} \Psi_{\lambda_{\min}} = 0$$

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} \Psi_{\lambda_{\min}} = -(\lambda_{\min} - 1) \Psi_{\lambda_{\min}} = 0$$

$$\Rightarrow \lambda_{\min} = 1$$

$$\Rightarrow \lambda = 1, 3, 5, 7, 9, \dots = 1 + 2n \quad (n \in \mathbb{N})$$

$$E = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \lambda = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(\frac{1}{2} + n\right)$$

Das heißt: es gibt diskrete Lösungen mit Wellenfunktionen $\dots, \Psi_{\lambda+2}, \Psi_\lambda, \Psi_{\lambda-2}, \dots$
Daher ist die Energie gequantelt auf äquidistanten Niveaus mit $\Delta \lambda = 2$.

$$\Delta E = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \hbar 2\pi \nu = h \nu$$

$$\begin{aligned}\hat{a}\Psi_{n=0} &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial y}\Psi_{n=0} &= -y\Psi_{n=0} \\ \Psi_{n=0} &= N_0 \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \\ \frac{\partial}{\partial y}\Psi_{n=0} &= N_0 \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \cdot \left[-\frac{1}{2} \cdot 2y\right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Psi_n &= N_n (\hat{a}^\dagger)^n \Psi_0 \\ \Psi_0 &= N_0 \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \\ \Psi_1 &= N_1 (2y) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \\ \Psi_2 &= N_2 (4y^2 - 2) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \\ \Psi_3 &= N_3 \underbrace{(8y^3 - 12y)}_{\text{Hermitsche Polynome, } H_{n+1}=2 \cdot y \cdot H_n - 2 \cdot n \cdot H_{n-1}} \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right)\end{aligned}$$

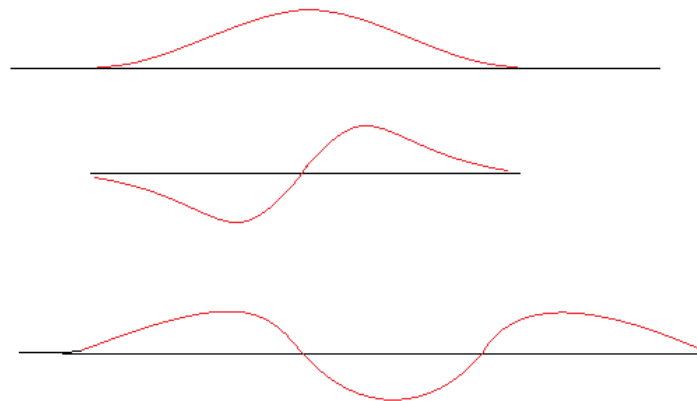


Abbildung 17: Skizze zu den ersten 3 Wellenfunktionen

3.3 Teilchen auf einer Kreisbahn

$$\begin{aligned}V &= 0 \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2}}_{=0 \text{ wenn Radius konstant}} \right) \\ &= -\frac{\hbar}{2mr^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2}\end{aligned}$$

Wobei I das Trägheitsmoment ist.

$$\begin{aligned}\Phi &= A \exp(i \cdot m_l \cdot \phi) + B \exp(-i \cdot m_l \cdot \psi) \\ \Rightarrow m_l &\text{ muss eine ganze Zahl sein} \\ E\Phi &= \hat{H}\Phi = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot m_l^2\end{aligned}$$

Wenn wir also von einem Zustand auf einen höheren Zustand wechseln, brauchen wir nicht jedes mal die gleiche Energie, wie in dem Beispiel des harmonischen Oszillators.

Normierung:

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, B = 0 \text{ oder } A = 0, B = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

3.4 Teilchen auf einer Kugeloberfläche

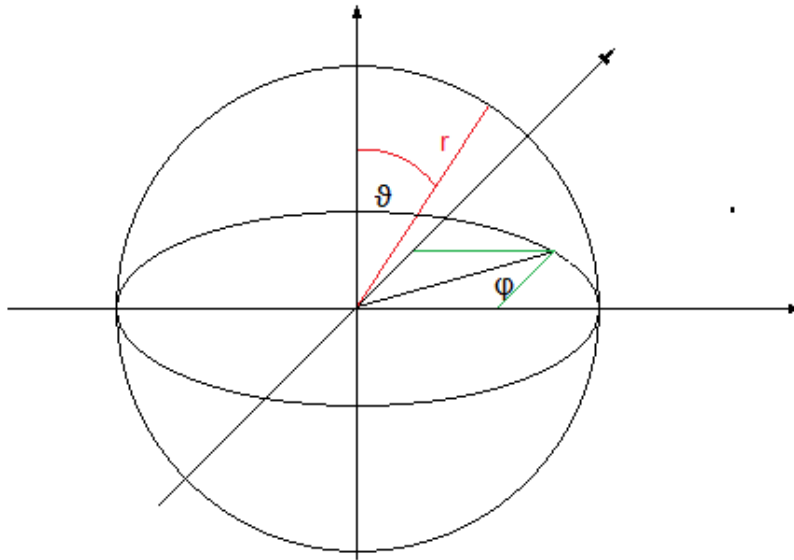


Abbildung 18: Teilchen auf der Kugeloberfläche

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I}\lambda^2$$

mit

$$\lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}$$

Lösung:

$$\begin{aligned}Y_{l,m_l} &= \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi) \\ Y(\vartheta, \phi) &= \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)\end{aligned}$$

Wobei Θ die Legendre-Funktion ist.

l	m_l	Y_{l,m_l}
0	0	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \vartheta$
1	± 1	$\mp \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \vartheta \exp(\pm i\phi)$
2	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
2	± 1	$\mp \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta \exp(\pm i\phi)$
2	± 2	$\mp \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \vartheta \exp(\pm 2i\phi)$
...	...	...

Tabelle 1: Lösungen in Abhängigkeit der Werte von l und m_l

$$E = \frac{\hbar}{2I} l(l+1)$$

$$\text{Drehimpuls} = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

$$\text{z-Komponente des Drehimpuls} = m_l \cdot \hbar$$

- Wir erhalten Wellenfunktionen, die von 2 Quantenzahlen abhängen. Die Zahl der Knotenlinie im Realteil entspricht der Quantenzahl l , die Zahl der „senkrecht“ gehenden Knotenlinien des Realteils entspricht der Quantenzahl m_l .
- Einige der Wellenfunktionen haben die gleiche Energie (d.h. sie sind degeneriert). Anstelle dieser Wellenfunktion sind auch Linearkombinationen dieser degenerierten Wellenfunktionen Lösungen der Schrödingergleichung. Besonders vorteilhaft ist es, die Kombination $Y_{l,m_l} \pm Y_{l,-m_l}$ zu betrachten. Diese ist entweder rein real oder rein imaginär und hat auch Knotenebenen in $\Psi^* \Psi$.

$$\text{Drehimpuls} = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

$$\text{z-Komponente des Drehimpuls} = m_l \cdot \hbar$$

Aus der Quantelung des Drehimpulses und seiner z-Komponente folgt: Der Betrag ist stets höher als die z-Komponente. Das heißt, der Drehimpuls kann nicht parallel zur z-Achse ausgerichtet sein.

4 Das Wasserstoffatom

Im Vergleich zum vorherigen Fall hat ein Elektron im Wasserstoffatom die Freiheit sich auf beliebigen Abstand zum Kern zu bewegen. Die potentielle Energie für unseren Hamilton-Operator wird somit durch die elektrostatische Anziehung gegeben:

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

$$H\Psi = E\Psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

In Kugelkoordinaten wird aus ∇^2

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \cdot r + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

Wobei für Λ^2 gilt:

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \psi^2} + \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right)$$

Damit folgt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \Psi - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

Ansatz: wir wählen $\Psi(r, \vartheta, \phi) = R(r) \cdot Y(\vartheta, \phi)$

$$\begin{aligned} \Delta^2 RY &= R \underbrace{\Delta^2 Y}_{-l(l+1)Y \text{ aus Teilchen auf Kugeloberfläche}} \\ \frac{\partial^2}{\partial r^2} rRY &= Y \frac{\partial^2}{\partial r^2} rR \\ -Y \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} rR + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} l(l+1)RY - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} RY &= ERY \end{aligned}$$

Kürzen von Y möglich, da kein Operator darauf angewendet wird. Multiplizieren beider Seiten mit r und $rR = P$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} P + \underbrace{\left(\frac{\hbar^2}{2mr} l(l+1) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)}_{V^*} P = EP$$

Dies entspricht einer Schrödingergleichung mit einem modifizierten Term für V. In diesem Term steckt die kinetische Energie der radialen Bewegung.

$$E_{\text{kin, radial}} = \frac{1}{2}mv_{\text{rad}}^2 = \frac{1}{2mr^2} \cdot (v_{\text{rad}}mr)^2 = \frac{\text{Drehimpuls}^2}{2mr^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

Lösung: assoziierte Laguerre-Funktionen, $R(r)$ hängt von 2 Quantenzahlen ab (n, l), ebenso wie Y wie oben gezeigt von 2 Quantenzahlen abhängt (l, m_l).

konventionelle Bezeichnung	n	l	R
1s	1	0	$\left(\frac{z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot 2 \cdot \exp\left(-\frac{\varrho}{2}\right)$
2s	2	0	$\left(\frac{z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot (2 - \varrho) \exp\left(-\frac{\varrho}{2}\right)$
2p	2	1	$\left(\frac{z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot (\varrho) \exp\left(-\frac{\varrho}{2}\right)$
3s	3	0	$\left(\frac{z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{9\sqrt{3}} \cdot (6 - 6\varrho + \varrho^2) \exp\left(-\frac{\varrho}{2}\right)$
3p	3	1	$\left(\frac{z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{9\sqrt{6}} \cdot (4 - \varrho) \cdot \varrho \exp\left(-\frac{\varrho}{2}\right)$
3d	3	2	$\left(\frac{z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \varrho^2 \exp\left(-\frac{\varrho}{2}\right)$

Tabelle 2: Lösungen für R in Abhängigkeit von n und l

Wobei $\varrho = \frac{2z}{na} \cdot r$, $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m \cdot e^2}$ ist. a ist der Bohrsche Radius (der Radius des Elektrons im Grundzustand des Bohrschen Wasserstoffatoms).

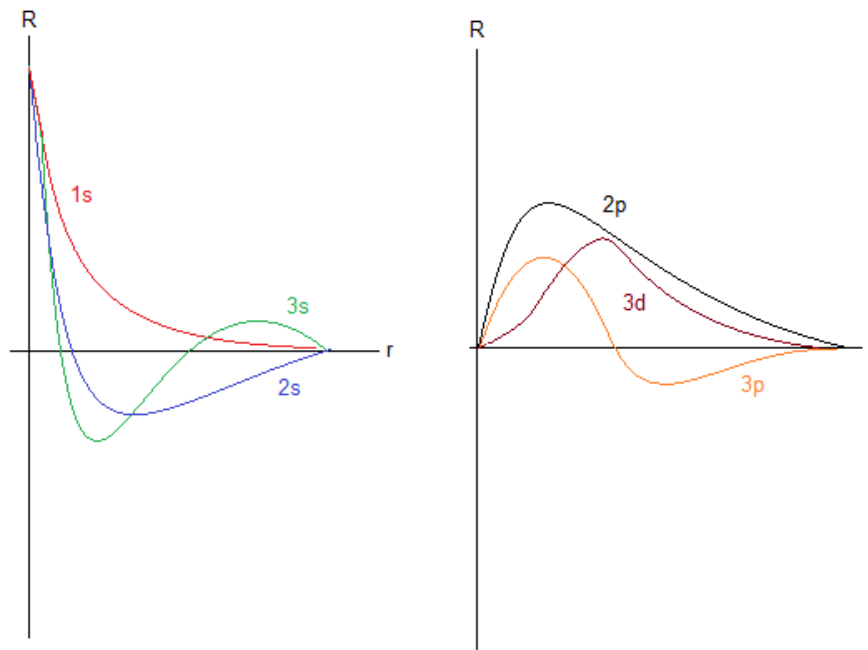


Abbildung 19: R-r-Diagramm

Eine jede Wellenfunktion, die ein Elektron in einem Atom oder Molekül beschreibt, nennt man Orbital. Sie ist im Allgemeinen eine komplexe Funktion des dreidimensionalen Raumes. Sie ist somit grafisch schwer darstellbar. Man kann die Darstellung vereinfachen, in dem man $\Psi^* \cdot \Psi$, d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte, betrachtet. Manchmal stellt man Orbitale als zweidimensionale Projektion einer „Wolke“ dar, deren Schwärzung proportional zu $\Psi^* \cdot \Psi$ ist.

Meist wählt man jedoch iso-Flächen, das heißt Oberflächen mit identischer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Diese werden häufig so gewählt, dass die Wahrscheinlichkeit, das Elektron innerhalb der iso-Fläche zu finden, 90 % beträgt. Die unterschiedlichen Vorzeichen des Realteils der Wellenfunktion werden meist durch unterschiedliche Farbgebung gekennzeichnet.

Beispiel:

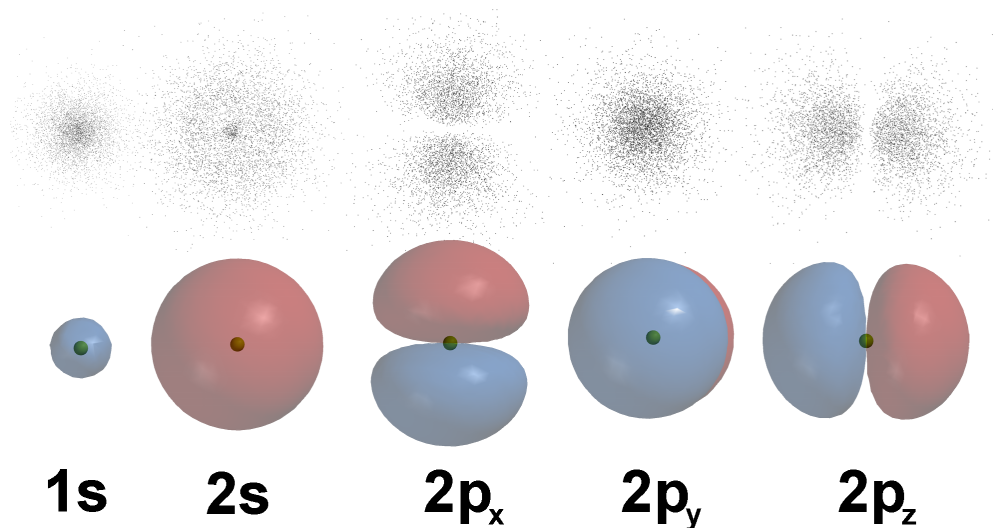


Abbildung 20: Grafische Darstellung der *s*- und *p*-Orbitale [?]

4.1 Das Erscheinungsbild der Orbitale mit niedrigen Quantenzahlen:

4.1.1 s-Orbitale

$$l = 0$$

Ψ ist real

$\Psi^* \cdot \Psi$ ist kugelsymmetrisch.

$n - 1 =$ Zahl der Kugelförmigen Knotenflächen.

4.1.2 p-Orbitale

$$l = 1, m_l = 0$$

Ψ ist real, $\Psi^* \cdot \Psi$ ist hantelförmig.

$n - 1 =$ Zahl der kugelförmigen Knotenflächen

$$l = 1, m_l = \pm 1$$

Ψ ist komplex

$\Psi^* \cdot \Psi$ gleicht einem Torus, zusätzlich gibt es eine Knotenlinie, die auf der z -Achse liegt. Durch eine Linearkombination von $\Psi_{l=1, m_l=+1} + \Psi_{l=1, m_l=-1}$ bzw. $i(\Psi_{l=1, m_l=+1} - \Psi_{l=1, m_l=-1})$ erhalten wir die uns bekannten p_x und p_y -Orbitale

4.1.3 d-Orbitale

$$l = 2, m_l = 0$$

Ψ ist real

$\Psi^* \cdot \Psi$ gleicht einer Hantel, deren Taille von einem Torus umgeben ist - das d_{z^2} -Orbital

$$l = 2, m_l = \pm 1$$

Ψ ist komplex

$\Psi^* \cdot \Psi$ gleicht zwei Tori oberhalb und unterhalb der $x - y$ -Ebene, der Realteil hat eine Knotenebene, die parallel zur z -Achse verläuft. Aus der Linearkombination der zwei Wellenfunktionen ergeben sich zwei neue Orbitale, die Kleeblättern gleichen - dadurch entstehen d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale.

$$l = 2, m_l = \pm 2$$

Ψ ist komplex

$\Psi^* \cdot \Psi$ gleicht einem Torus. Der Realteil hat zwei Knotenebenen, die senkrecht zueinander stehen. Die Linearkombination der zwei Wellenfunktionen mit $m_l = +2$ bzw. $m_l = -2$ ergeben erneut zwei Orbitale, die ebenfalls Kleeblättern ähneln - dadurch entstehen d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$

4.2 Elektronische Übergänge im Wasserstoffatom

Lösung der Schrödinger-Gleichung:

$$E = - \left(\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2}$$

Wobei μ die reduzierte Masse darstellt.

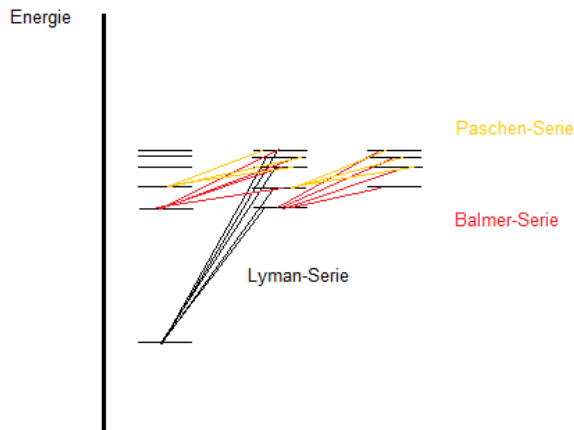


Abbildung 21: Grotian-Diagramm - eingezeichnet sind einige erlaubte Übergänge

5 Übergänge in schwereren Atomen

Bei Atomen mit mehr als einem Elektron erhöht sich die Kernladungszahl (und die Masse des Kerns). Solange diese Atome nur ein Elektron besitzen würden (das heißt wir ein He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} ... -Ion betrachten würden), so hätte dies allein den Effekt, dass die Wellenfunktionen „kompakt“ würden.

Hat das Atom mehr als ein Elektron, so müssen wir die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigen.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Z \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Z \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Dabei ist Z die Kernladungszahl und r der Abstand zwischen den beiden Teilchen (r_1 entsprechend der Abstand Elektron 1 - Kern und r_{12} der Abstand zwischen den beiden Elektronen).

Zu dem elektrostatischen Term, der die elektrostatischen Wechselwirkung beschreibt, kommt noch ein weiterer Term hinzu, der sogenannte Austauschterm, der die Spin-Spin-Wechselwirkung der Elektronen beschreibt. Das Hartree-Fock-selbstkonsistentes-Feld-Verfahren und das Dichtefunktional-Verfahren berücksichtigen diese Austauschwechselwirkungen unterschiedlich. Im Hartree-Fock-Verfahren werden die Austauschwechselwirkungen explizit zwischen jeder Paarung von je zwei Orbitalen gerechnet, im Dichtefunktionalverfahren wird die Austauschwechselwirkung aus der Gesamtdichte aller Elektronen berechnet.

5.1 Slater-Orbitale

Bei genauerer Betrachtung stellt man fest, dass die Wellenfunktionen mit niedriger Quantenzahl und die mit hoher Quantenzahl gering überlappen. Es scheint, als würden die zu einer Quantenzahl gehörigen Wellenfunktionen ihre Hauptaufenthaltswahrscheinlichkeit in Kugelschalen um den Kern anordnen. Daher können wir vereinfachend annehmen, dass ein jedes Elektron in einem niedrigeren Quantenzustand als dem gerade betrachteten den Kern abschirmt.

Das heißt, wir können die Wellenfunktion annähernd berechnen, indem wir für jedes Elektron in niedrigeren Orbital von der Kernladung einen Betrag nahe 1 abziehen, für jedes Elektron mit gleicher Hauptquantenzahl einen Betrag nahe 0,3 abziehen. Allerdings müssen wir hierbei doch feiner vorgehen und den Betrag nach den Nebenquantenzahlen richten.

5.2 Hartree-Fock-Selbstkonsistentes Feld

Man startet mit einer sinnvollen Annahmen über die Wellenfunktion eines jeden Elektrons (z.B. mit den Slater-Orbitalen) und berechnet numerisch eine Wellenfunktion die die beste Lösung ist, für das von den anderen Wellenfunktionen mit bestimmten Potential. Diese numerische Suche nach der besten Wellenfunktion wird nacheinander für jedes Elektron durchgeführt und so oft wiederholt, bis sich an den Wellenfunktionen von Iteration zu Iteration nur noch marginale Änderungen ergeben.

5.3 Spin-Spin-Kopplungen

Hat ein geladenes Teilchen einen Drehimpuls, so ergibt sich daraus ein magnetisches Moment.

$$\mu = I \cdot A = -e\nu\pi r^2 = -e \frac{\omega}{2\pi} \pi r^2 \frac{m_e}{m_e} = -\frac{e}{2m_e} \omega r^2 m_e = \underbrace{-\frac{e}{2m_e}}_{\text{gyromagnetisches Verh\u00e4ltnis}} \cdot J$$

Dabei ist I der elektrische Strom, A die Fl\u00e4che der Spule und J der Drehimpuls.

$$\underbrace{-\frac{e\hbar}{2m_e}}_{\text{Bohrsches Magneton}} \quad \frac{J}{\hbar}$$

Es ist in der Quantenmechanik h\u00e4ufig, dass ein Drehimpuls als dimensionslose Zahl angegeben wird. Darunter ist allerdings zu verstehen, dass der Drehimpuls das entsprechende Vielfache des Bohrschen Magnetons ist.

Ein jedes Orbital ist charakterisiert durch die Quantenzahlen: n (1,2,3,... ∞), l (0,1,...,($n-1$)), m_l (- l ,..., l)²
Bei einem Atom im Grundzustand f\u00fcllen wir die Orbitale mit niedrigsten Hauptquantenzahl beginnend auf, $n = 1 \hat{=}$ k-Schale, $n = 2 \hat{=}$ L-Schale ..., nachfolgend ist zu beachten, dass niedrige Quantenzahlen l bevorzugt gef\u00fcllt werden. $l = 0$ entspricht den s -Orbitalen und kommt vor $l = 1$ (den p -Orbitalen), vor $l = 2$ (d -Orbitalen).

Ein jedes Orbital kann zwei Elektronen aufnehmen, wobei zun\u00e4chst einmal jedes Orbital mit gleichen n und l ein Elektron aufnimmt, bevor ein Orbital mit gleichen n, l und m_l zwei Elektronen aufnimmt (Hund'sche Regel).

Zwei Elektronen k\u00f6nnen nicht den gleichen Quantenzustand annehmen (Pauli-Verbot).

5.4 Stern-Gerlach-Experiment

Silberatome besitzen ein einfach besetztes \u00e4u\u00dferes s -Orbital, alle inneren Orbitale sind doppelt besetzt, der gesamte Bahndrehimpuls ist gleich null³.

Dennoch lassen sich gasf\u00f6rmige Silber-Atome im Magnetfeld „sortieren“. Das bedeutet: ein Elektron besitzt einen Drehimpuls, den „Spin“. Dieser kann die Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ annehmen.

Daraus folgt, dass es eine weitere Quantenzahl gibt, die Spinquantenzahl s , welche $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ sein kann. Das Pauli-Verbot bedeutet, dass keine zwei Elektronen die gleichen Quantenzahlen n, l, m_l und s haben d\u00fcrfen. Der Gesamtspin eines doppelt besetzten Orbitals ist gleich null (nicht der gesamte Bahndrehimpuls). Wir definieren einen Gesamtdrehimpuls L und einen Gesamtspin S . Die Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten (Kopplung) f\u00fchrt zu mehreren m\u00f6glichen Gesamtmomenten:

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots |j_1 - j_2|$$

Dies ist die Clebsch-Gordon-Serie.

Bahndrehimpuls = $J = \hbar\sqrt{l(l+1)}$

z -Komponente des Bahndrehimpulses: $J_z = m_l \hbar$

Es sind Kopplungen zwischen den Bahndrehimpulsen unterschiedlicher Orbitale, zwischen Spins unterschiedlicher Elektronen und Spin-Bahndrehimpuls-Kopplungen m\u00f6glich.

Ein p -Orbital kann den Gesamtdrehimpuls $1 + \frac{1}{2}$ und $1 - \frac{1}{2}$ besitzen. Den Kopplungszustand kann man vereinfacht durch ein sogenanntes Termsymbol abgek\u00fcrzt darstellen:

$$n \left[\text{Symbol f\u00fcr } l \text{ (d.h.s, p, d, f) right} \right]^{\text{Besetzungszahl}} \left[\text{Multiplizit\u00e4t} \right] \left[\text{Gesamtbahndrehimpuls} \right] (S, P, D, \dots) \Bigg]_{\text{Gesamtdrehimpuls}}$$

Beispiel: Grundzustand des Kohlenstoffatoms:

$$1s^2 2s^2 2p^2 \quad \text{rechter Term}$$

Gesamtspin $S = 0$ oder 1 , Gesamtbahndrehimpuls: $L = 2, 1, 0$

F\u00fcr $L = 2$ (beide Elektronen in einem Orbital) $\rightarrow$ nur $S = 0$ erlaubt: rechte Term wird 1D_2

F\u00fcr $L = 1$ (Elektronen in unterschiedlichen Orbitalen) $\rightarrow$ S kann 1 oder 0 sein: rechter Term wird $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

²anders ausgedr\u00fcckt: (0, ± 1 , ± 2 , ..., $\pm l$)

³Das s -Orbital besitzt keinen Bahndrehimpuls

Für $L = 0$ analog $\rightarrow {}^1S_0$
 Beispiel: Wasserstoffatom
 Im Grundzustand:

$$1s^1 \quad {}^2S_{\frac{1}{2}}$$

Im angeregten Zustand:

$$2s^1 \quad {}^2S_{\frac{1}{2}}$$

$$2p^1 \quad {}^2P_{\frac{1}{2}}$$

$$2p^1 \quad {}^2P_{\frac{3}{2}}$$

$$3s^1 \quad {}^2S_{\frac{1}{2}}$$

$$3p^1 \quad {}^2P_{\frac{1}{2}}$$

$$3p^1 \quad {}^2P_{\frac{3}{2}}$$

$$3d^1 \quad {}^2D_{\frac{3}{2}}$$

$$3d^1 \quad {}^2D_{\frac{5}{2}}$$

Auswahlregel: $\Delta l = \pm 1$
 Beispiel: Heliumatom:
 Grundzustand:

$$2s^1 \quad {}^1S_0$$

einige angeregte Zustände:

$$1s^1 \ 2s^1 \quad {}^1S_0$$

$$1s^1 \ 2s^1 \quad {}^3S_{2,1,0}$$

$$1s^1 \ 2p^1 \quad {}^1P_0$$

$$1s^1 \ 2p^1 \quad {}^3P_{2,1,0}$$

$$1s^1 \ 3s^1 \quad {}^1S_0$$

$$1s^1 \ 3s^1 \quad {}^3S_{2,1,0}$$

$$1s^1 \ 3p^1 \quad {}^1P_0$$

$$1s^1 \ 3p^1 \quad {}^3P_{2,1,0}$$

Auswahlregel: $\Delta s = 0$; $\Delta l = \pm 1$

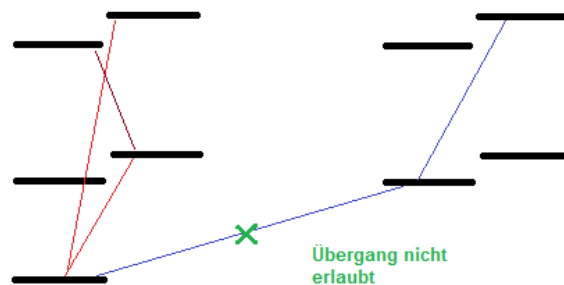


Abbildung 22: Die Terme auf der linken Seite entsprechen denen mit Multiplizität von 1, die auf der rechten den Termen mit Multiplizität von 3

6 Die chemische Bindung

Wenn wir das Zustandekommen einer chemischen Bindung erklären wollen, so müssen wir mehr als ein Atomkern betrachten. Das Problem ist wiederum ein Mehrteilchenproblem und eine exakte Lösung ist nicht möglich.

Die erste Näherung ist die Born-Oppenheimer-Näherung, dabei wird die Lage der Atomkerne als fest angenommen. Unter der Annahme wird die Wellenfunktion der Elektronen bestimmt. Die Lage der Atome wird anschließend variiert und jeweils die optimale Wellenfunktion der Elektronen bestimmt. Man erhält die Energie des Moleküls als Funktion der Lage der Atomkerne.

6.1 H_2^+ -Ion

Im Fall des H_2^+ -Ions z.B. lautet der Hamilton-Operator unter der Annahme der Born-Oppenheimer-Näherung:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Dabei ist r_A der Abstand des Elektrons vom einen Atom, r_B der Abstand vom anderen Atom und R der Abstand der Atome.

Dieses Problem ist analytisch lösbar:

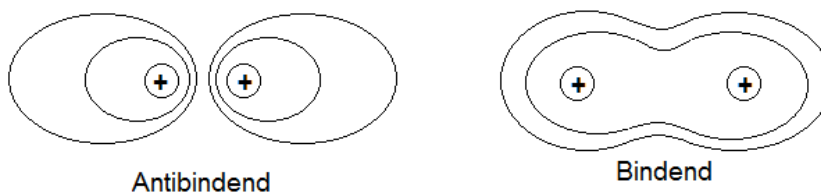


Abbildung 23: Skizze der bindenden und antibindenden Orbitale

Es gibt zwei Lösungen: bei einer der Lösungen befindet sich zwischen den Kernen eine Knotenebene und $\Psi^*\Psi$ fallen langsamer nach Außen ab, bei der anderen ergibt sich zwischen den Kernen eine erhöhte Elektronendichte und $\Psi^*\Psi$ fällt nach außen hin ab.

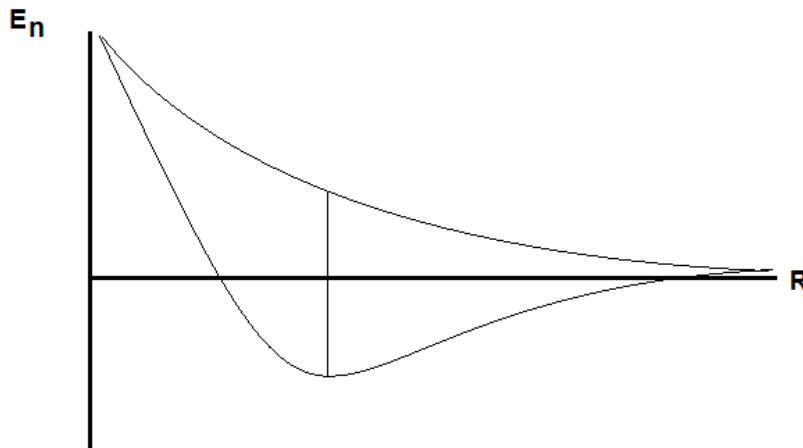


Abbildung 24: Energiediagramm - die bindende Form hat ein Minimum

Beachtenswert ist, dass beide Formen energetisch günstiger liegen als ein Wasserstoffatom und ein freies Proton

6.2 H₂-Molekül

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right)$$

Dabei ist r_{1a} der Abstand des ersten Elektrons vom Kern a , r_{12} der Abstand der Elektronen voneinander und R der Abstand beider Kerne voneinander. Dieser Ausdruck ist zu kompliziert für eine analytische Lösung.

6.3 Valence-Bond-Modell

Im VB-Modell betrachten wir die Wechselwirkung zwischen Atomen als Lösung der Schrödingergleichung jeweils von Paaren von Elektronen, bei denen das eine dem einen Atom, das andere dem anderen Atom entstammt.

Ansatz:

$$\Psi\psi_1\psi_2 \quad \hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

Aufstellen der Schrödinger-Gleichung:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= \hat{H}\psi_1\psi_2 = \hat{H}_1\psi_1\psi_2 + \psi_1\hat{H}_2\psi_2 \\ &= E_1\psi_1\psi_2 + \psi_1E_2\psi_2 = (E_1 + E_2)\psi_1\psi_2 = E\Psi \end{aligned}$$

Man erhält Lösungen, die sehr ähnlich den analytischen Lösungen für das H₂⁺-Ion sind.

$$\begin{aligned} \Psi &= \psi_{H\ 1s_a}(r_1) \cdot \psi_{H\ 1s_a}(r_2) \\ &= A(1) \cdot B(2) \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} \Psi &= \psi_{H\ 1s_a}(r_2) \cdot \psi_{H\ 1s_a}(r_1) \\ &= A(2) \cdot B(1) \end{aligned}$$

Statt den beiden Lösungen können wir auch eine Linearkombination verwenden:

$$\sigma = A(1)B(2) + A(2)B(1) \text{ bzw. } \sigma^* = A(1)B(2) - A(2)B(1)$$

Die gleichen Überlegungen können wir auf p und d -Orbitale anwenden bzw. auch s,p und d -Orbitale gemischt verwenden um unsere Orbitale zu berechnen. Es kommt immer dann zu einer Energieabsenkung, wenn die wechselwirkenden Orbitale die gleiche Symmetrie haben.

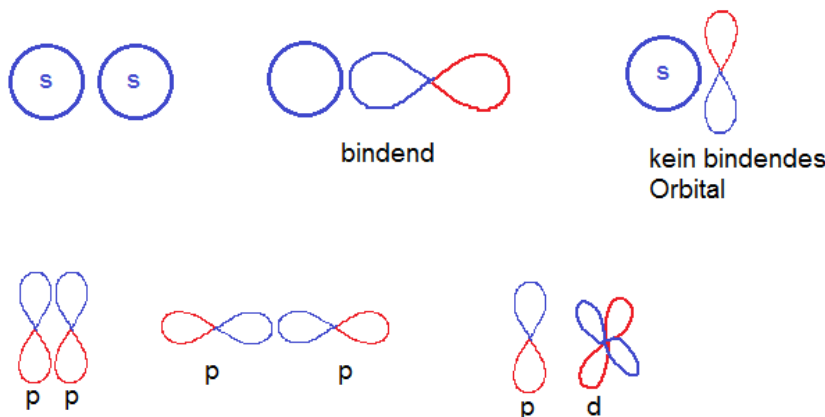


Abbildung 25: Einige Kombinationsmöglichkeiten für Orbitale

Neben den uns schon bekannten Linearkombinationen von Lösungen der Schrödingergleichung, die zu p_x und p_y bzw. d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ geführt haben, können wir weitere Linearkombinationen bilden, diesmal aus

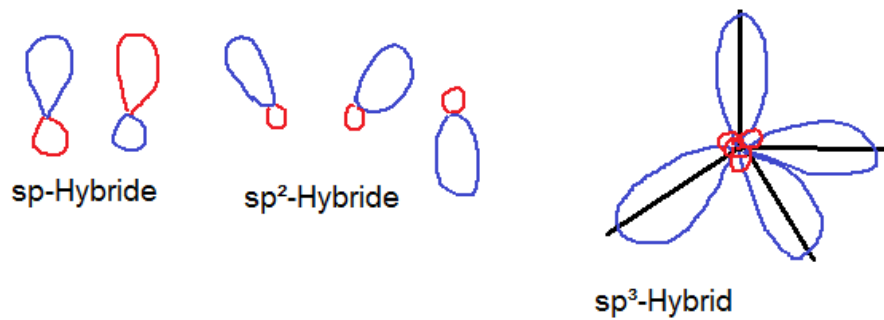


Abbildung 26: Skizze der Hybridorbitale.

Orbitalen unterschiedlichen Charakters. Diese nennt man Hybridorbitale.

z.B. $s \pm p_x$: Da wir hier keine entarteten Wellenfunktionen miteinander mischen, haben die Resultate eine höhere Energie als die ursprünglichen Lösungen. Das heißt, sie sind keine „guten“ Lösungen für isolierte Atome.

Es kann aber, abhängig von den jeweils kombinierten Atomen, zu einer energetisch besonders niedrigen Lösung kommen, wenn für die VB-Berechnung ein oder mehrere Hybridorbitale verwendet werden.

6.4 MO-Methode

MO steht für molecular Orbital

In der MO-Methode wird für eine angenommene Anordnung der Atome im Raum ein Satz günstiger Linearkombination aller zur Verfügung stehender Atomorbitale gesucht. In der Regel genügen die Valenzorbitale, das heißt die Orbitale der äußersten Elektronenschale. Die so konstruierten „Molekülorbitale“ erstrecken sich unter Umständen über sehr viele Atome im Molekül. Anschließend werden diese Moleküle nach dem Pauli-Prinzip und den Hundschen Regeln besetzt und nach dem Hartree-Fock-Verfahren optimiert und die Energie des Moleküls berechnet. Eine darauf folgende geschickte Optimierung der Atompositionen ergibt sowohl die Energie der Moleküle im Grundzustand als auch ggf. Energielandschaften und Energien von Übergangszuständen.

Im MO-Verfahren ist es üblich, die Ergebnisse der Berechnung in ein sogenanntes MO-Schema einzutragen, z.B. für das Sauerstoff-Molekül und das Stickstoffmolekül:

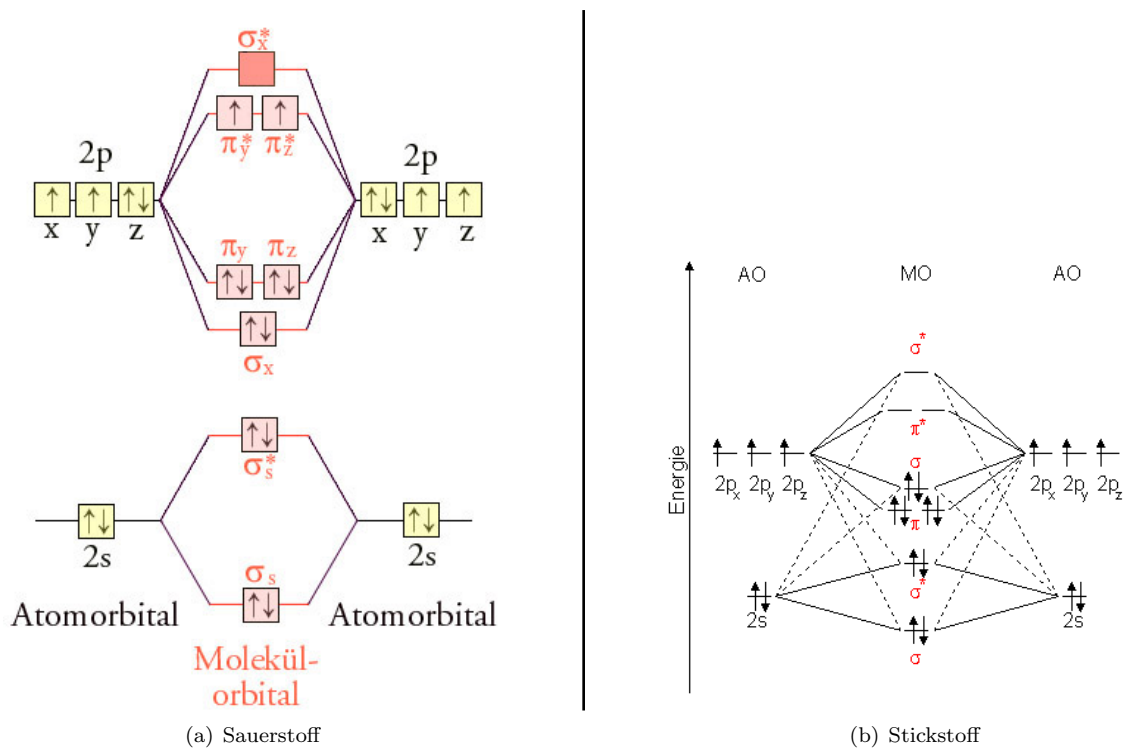


Abbildung 27: MO-Schema für O₂ [?] und N₂ [?]

und die Orbitale graphisch darzustellen.

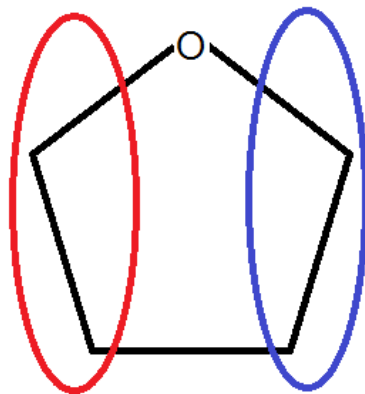


Abbildung 28: Furanmolekül, die Ellipsen sind eigentlich bananenförmig

Besonders wichtig genommen wird in der Regel das HOMO (highest occupied molecular orbital) und des LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)
 Als dritte Darstellungsweise ist es üblich den Molekülen eine Oberfläche zu geben, die den van-der-Waals-Radien der Atome entspricht ($\approx$ Kalottenmodell) und die Oberfläche mit der Überschussladung an dieser Stelle einzufärben.

Literatur

- [1] <http://commons.wikimedia.org/w/thumb.php?f=Bragg.svg&width=500px>, Abgerufen 02.11.2009
- [2] <http://commons.wikimedia.org/w/thumb.php?f=Beugungsgitter.svg&width=500px>, Abgerufen 02.11.2009
- [3] http://www.old.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/beugung_interferenz/beugung_doppelspalt.gif, Abgerufen am 02.11.2009
- [4] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/80/Rutherfordscher_Streuversuch.svg, Abgerufen am 02.11.2009
- [5] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/21/Visible_spectrum_of_hydrogen.jpg, Abgerufen am 09.11.2009
- [6] <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9b/A0s-3D-dots.png>, Abgerufen am 04.01.2010
- [7] <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/78/M002.png>, Abgerufen am 01.02.2010
- [8] http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_4/kap4_3/kap43_3/grafik/mo_n2.gif, Abgerufen 01.02.2010