Allgemeine Chemie I (Physikalische Chemie) – ZSM.

Connor Pütz *puetzc@ethz.ch* (BSc Chemie – AC I (PC) bei Prof. Wörner)

Inhaltsverzeichnis

1 Radioaktiver Zerfall **2**
1.1 Massendefekt . . . 2
1.2 Zerfallsprozesse . . . 2
1.3 Kinetik des Zerfalls . . . 3
1.4 Stabilität von Atomkernen . . . 5
1.5 Anwendungen . . . 5

2 Quantenmechanik **6**
2.1 Wellenmechanik . . . 6
2.2 De-Broglie-Wellen . . . 7
2.3 Heisenbergsche Unschärferelation . . . 7
2.4 Schrödingergleichung . . . 7
2.5 Teilchen im 1D-Kasten . . . 9
2.5.1 Verständnispunkte . . . 12
2.6 Teilchen im 2D-Kasten . . . 13
2.7 Teilchen im 3D-Kasten . . . 14
2.8 Separationsansatz . . . 14
2.9 Harmonischer Oszillator . . . 14
2.10 Hamiltonians auftellen für Atome . . . 16

3 Atomphysik **16**
3.1 Atommodell nach Bohr . . . 17
3.2 Das Wasserstoffatom und wasserstoffähnliche Ionen . . . 17
3.3 Mehrelektronensysteme . . . 18
3.4 Termsymbole . . . 19

4 Mathematik **19**
4.1 Operatoren . . . 19

1 Radioaktiver Zerfall

1.1 Massendefekt

Die Masse eines Atoms ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$ mit Ordnungszahl Z und Massezahl A ist immer kleiner als die Summe der Massen seiner Bestandteile, da zur Bildung eines Atoms Energie frei wird. Diese Massendifferenz wird *Massendefekt* genannt. Dazu lässt sich die *Bindungsenergie* über Einsteins Formel $E = mc^2$ berechnen, welche gerade die Energie darstellt, welche frei wird, wenn ein Atom aus seinen Bestandteilen gebaut wird.

$$\Delta m_{{}^{A}_{Z}\mathrm{X}} = Z(m_\mathrm{p} + m_\mathrm{e}) + (A - Z)m_\mathrm{n} - m_{{}^{A}_{Z}\mathrm{X}} \qquad E_\mathrm{b} = \Delta m_{{}^{A}_{Z}\mathrm{X}} \cdot c^2 \tag{1.1}$$

Damit kann auch die bei einer Kernreaktion freiwerdende Energie E berechnet werden, indem der Massendefekt zwischen Edukt und Produktseite berechnet wird.

$${}^{241}_{95}\mathrm{Am} \rightarrow {}^{237}_{93}\mathrm{Np}^{2-} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}^{2+} \qquad E = \Delta mc^2 = (m_{{}^{241}_{95}\mathrm{Am}} - (m_{{}^{237}_{93}\mathrm{Np}} + m_{{}^{4}_{2}\mathrm{He}}))c^2 \tag{1.2}$$

Atomare Einheiten: Zur Vereinfachung werden in der Atomphysik seltener SI-Einheiten sondern Abwandlungen verwendet, wie die atomare Masseneinheit (ca. Gewicht von ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$) 1 u und das Elektronenvolt 1 eV (Energie eines Elektrons nach Durchlauf von 1 V).

$$1\,\mathrm{u} = \frac{1}{12} m_{{}^{12}_{6}\mathrm{C}} \qquad 1\,\mathrm{eV} = e \cdot 1\,\mathrm{V} \tag{1.3}$$

1.2 Zerfallsprozesse

Die Kinetik der radioaktiven Zerfälle folgt zwar immer derselben Gleichung, jedoch unterscheiden sich die Zerfallsprozesse. Zerfälle können grundsätzlich energetisch stattfinden, wenn die Masse der Mutternuklide (Edukte) grösser ist, als diejenige der Tochternuklide (Produkte).

α-Zerfall: Beim α-Zerfall emittiert ein schweres Mutternuklid spontan ein Heliumatomkern ${}^{4}_{2}\mathrm{He}^{2+}$ (auch α-Teilchen), womit die Ordnungszahl des Tochternuklids um zwei erniedrigt wird.

$$\boxed{{}^{A}_{Z}\mathrm{X} \;\rightarrow\; {}^{A-4}_{Z-2}\mathrm{Y}^{2-} \;+\; {}^{4}_{2}\mathrm{He}^{2+}} \tag{1.4}$$

Der α-Zerfall wird vorrangig bei schweren Isotopen ($A > 145$) mit Protonenüberschuss beobachtet.

β^--Zerfall: Beim β^--Zerfall zerfällt ein Neutron n im Atomkern des Mutternuklids in ein Proton p^+, ein Elektron e^- und ein Anti-Elektron-Neutrino $\bar{\nu}_\mathrm{e}$, wobei das Elektron und das Neutrino emmitiert werden.

$${}^{1}_{0}\mathrm{n} \;\rightarrow\; {}^{1}_{1}\mathrm{p}^+ \;+\; {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^- \;+\; \bar{\nu}_\mathrm{e} \qquad \boxed{{}^{A}_{Z}\mathrm{X} \;\rightarrow\; {}^{A}_{Z+1}\mathrm{Y}^+ \;+\; \mathrm{e}^- \;+\; \bar{\nu}_\mathrm{e}} \tag{1.5}$$

Der β^--Zerfall wird vorrangig bei Isotopen mit Neutronenüberschuss beobachtet.

β^+-Zerfall: Beim β^+-Zerfall zerfällt ein Proton p^+ im Atomkern des Mutternuklids in ein Neutron n, ein Positron e^- und ein Elektron-Neutrino ν_e, wobei das Elektron und das Neutrino emmitiert werden.

$$ {}^1_1\mathrm{p}^+ \;\rightarrow\; {}^1_0\mathrm{n} \;+\; {}^0_1\mathrm{e}^+ \;+\; \nu_\mathrm{e} \qquad \boxed{{}^A_Z\mathrm{X} \;\rightarrow\; {}^A_{Z-1}\mathrm{Y}^- \;+\; \mathrm{e}^+ \;+\; \nu_\mathrm{e}} \tag{1.6} $$

Der β^+-Zerfall wird vorrangig bei leichten Isotopen (Schwere neigen zur Konkurrenzreaktion des ε-Zerfalls) mit Protonenüberschuss beobachtet. Ausserdem muss der Massenunterschied zwischen Mutter- und Tochternuklid min. $2m_\mathrm{e}$ betragen.

ε-Zerfall (Elektroneneinfang): Beim ε-Zerfall bildet ein Proton des Kerns zusammen mit einem Elektron aus einer der unteren Schalen des Atoms ein Nutron mit einem Elekton-Neutrino. Es entsteht dasselbe Tochternuklid, wie beim β^+-Zerfall.

$$ {}^1_1\mathrm{p}^+ \;+\; \mathrm{e}^- \;\rightarrow\; {}^1_0\mathrm{n} \;+\; \nu_\mathrm{e} \qquad \boxed{{}^A_Z\mathrm{X} \;\rightarrow\; {}^A_{Z-1}\mathrm{Y}^- \;+\; \nu_\mathrm{e}} \tag{1.7} $$

Durch die Unbesetzung einer der unteren Schalen, befindet sich das Tochternuklid in einem angeregten Zustand, aus welchem es sich unter mehrerer Elektronensprünge mit verbundener Röntgenstrahlenemmision in den Grundzustand zurückentwickelt. Der ε-Zerfall steht in Konkurrenz mit dem β^+-Zerfall, wobei ε bei kleiner Zerfallsenergie oder grosser Kernladung wahrscheinlicher wird.

γ-Strahlung: Nach fast allen radioaktiven Zerfällen liegen die Tochternukliede zumeist in einem angeregten Zustand vor, den sie unter Emmision von γ-Stahlung wieder verlassen. Die angeregten Zustände sind äusserst kurzlebig und können auch stufenweise zerfallen.

$$ \boxed{{}^A_Z\mathrm{X}^* \;\rightarrow\; {}^A_Z\mathrm{X} + \;+\; \gamma} \tag{1.8} $$

Zerfall	**Reaktionsgleichung**
α	${}^A_Z\mathrm{X} \;\rightarrow\; {}^{A-4}_{Z-2}\mathrm{Y}^{2-} \;+\; {}^4_2\mathrm{He}^{2+}$
β^+	${}^A_Z\mathrm{X} \;\rightarrow\; {}^A_{Z-1}\mathrm{Y}^- \;+\; \mathrm{e}^+ \;+\; \nu_\mathrm{e}$
β^-	${}^A_Z\mathrm{X} \;\rightarrow\; {}^A_{Z+1}\mathrm{Y}^+ \;+\; \mathrm{e}^- \;+\; \bar{\nu}_\mathrm{e}$
ε	${}^A_Z\mathrm{X} \;\rightarrow\; {}^A_{Z-1}\mathrm{Y} \;+\; \nu_\mathrm{e}$

1.3 Kinetik des Zerfalls

Der radioaktiver Zerfall ist stochastisch für ein einzelnes betrachtetes Atom und nicht abhängig von Druck, Temperatur usw.. Die Zerfallsrate $\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}$ ist proportional zur Teilchenzahl N:

$$ \mathrm{X} \rightarrow \mathrm{Y} \qquad \frac{\mathrm{d}N_\mathrm{X}}{\mathrm{d}t} = -kN_\mathrm{X} = -\frac{\mathrm{d}N_\mathrm{Y}}{\mathrm{d}t} \tag{1.9} $$

k ist die **Zerfallskonstante** in $[k] = \mathrm{s}^{-1}$ und strikt positiv, da mit dem $-$ immer eine Abnahme der Teilchenzahl beim Zerfall beschrieben wird. Die Lösung der DGL ergibt eine Funktion der

Teilchenzahl in der Zeit $N(t)$ und ist exponentiell abnehmend.

$$\int_{N(t_0)}^{N(t)} \frac{\mathrm{d}N}{N} = -k \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t \Leftrightarrow \ln\left(\frac{N(t)}{N(t_0)}\right) = -k(t-t_0) + C \Leftrightarrow \boxed{N(t) = N(t_0)\mathrm{e}^{-kt}} \tag{1.10}$$

Grösse	Gleichung	Einheit	Bedeutung
Zefallskonstante k	$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -kN$	$[k] = \mathrm{s}^{-1}$	
Halbwertszeit $t_{1/2}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$	$[t_{1/2}] = \mathrm{s}$	Zeit zur Halbierung der Teilchenzahl
Lebenszeit τ	$\tau = \frac{1}{k}$	$[\tau] = \mathrm{s}$	Zeit bis $\frac{1}{\mathrm{e}}$ der ursprünglichen Teilchenzahl erreicht ist
Aktivität $A(t)$	$A = kN = -\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}$	$[A] = \mathrm{Bq} = \mathrm{s}^{-1}$	Anzahl Zerfälle pro Sekunde

Parallelreaktionen: Sofern ein Mutternuklid auf mehrere Arten zerfallen kann, sind mehrere Parallelreaktionen zu den Tochternukliden T_i mit ihrer jeweiligen Wahrscheinlichkeit w_i möglich. Die Abnahme der Teilchenzahl des Mutternuklids X ist weiterhin beschreibbar mit:

$$\mathrm{X} \xrightarrow[w_1,w_2]{k_\mathrm{X}} \mathrm{T}_1 + \mathrm{T}_2 \qquad \frac{\mathrm{d}N_\mathrm{X}}{\mathrm{d}t} = -k_\mathrm{X} N_\mathrm{X} \tag{1.11}$$

Für die Änderung der Teilchenzahl der Tochternuklide muss die Wahrscheinlcihkeit des Zerfalls mit einbezogen werden:

$$\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{T}_1}}{\mathrm{d}t} = -w_1 \frac{\mathrm{d}N_\mathrm{X}}{\mathrm{d}t} = w_1 k_\mathrm{X} N_\mathrm{X} \qquad N_{\mathrm{T}_1}(t) = w_i N_\mathrm{X}(t_0)\left(1 - \mathrm{e}^{-k_\mathrm{X} t}\right) \tag{1.12}$$

Das Teilchenzahlverhältnis der Tochternuklide ist stets gleich und entspricht der Wahrscheinlichkeit des jeweiligen Zerfalls

Folgereaktionen: Sofern ein Tochternuklid nicht stabil ist und weiter zerfällt, handelt es sich um eine Folgereaktion, für die sich für jede Teilchenspezies eine DGL aufstellen, was in ein DGL-System endet.

$$\mathrm{T}_1 \xrightarrow{k_1} \mathrm{T}_2 \xrightarrow{k_2} \mathrm{T}_3 \qquad \begin{cases} \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{T}_1}}{\mathrm{d}t} = -k_1 N_{\mathrm{T}_1} \\ \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{T}_2}}{\mathrm{d}t} = k_1 N_{\mathrm{T}_1} - k_2 N_{\mathrm{T}_2} \\ \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{T}_3}}{\mathrm{d}t} = k_2 N_{\mathrm{T}_2} \end{cases} \tag{1.13}$$

Folgeprozesse analytisch zu lösen, ist sehr zeitintensiv, weswegen bei hinreichend kleiner Halbwertszeit eines Schritts entsprechende Vereinfachungen getroffen werden dürfen:

$$\mathrm{T}_1 \xrightarrow[t_{1/2}=4\,\mathrm{h}]{k_1} \mathrm{T}_2 \xrightarrow[t_{1/2}=0.3\,\mu\mathrm{s}]{k_2} \mathrm{T}_3 \qquad \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{T}_3}}{\mathrm{d}t} \approx k_1 N_{\mathrm{T}_1} \tag{1.14}$$

Volle Punktzahl für graphische Auftragung von $N_\mathrm{X}(t)$ und $N_\mathrm{Y}(t)$

1. Korrekte Achsenbeschriftung (x mit t/a und y mit $\frac{N(t)}{N_\mathrm{X}(t_0)}$)
2. Die Summe der Kurve muss ca. 1 ergeben
3. Vernachlässigbare Zerfälle bewegen sich nahe null
4. Korrekte Zerfallskurven mit Beschriftung ($t_{1/2}$ ca. $y = 0.5$)

1.4 Stabilität von Atomkernen

Ein Grossteil der bekannten Nuklide ist instabil, wobei intabile Isoptope nur dann natürlich vorkommen, wenn ihre Halbwertszeit hinreichend gross ist.

Isotope	Atome desselben Elements (gleiche Ordnungszahl), jedoch unterschiedlicher Neutronenzahl (unterschiedliche Massenzahl)
Isotone	Atome mit derselben Neutronenzahl
Isobare	Atome mit derselben Massezahl
Isodiaphere	Atome mit demselben Neutronenüberschuss $A - 2Z$
Isomere	Metastabile angeregte Kernzustände

1. Es existieren keine stabilen Isotope mit $Z > 83$.
2. Es gibt keine stabilen Isotope mit $\eta < 1$ (ausser H und He).

$$\eta = \frac{A - Z}{Z}$$

3. Die meisten stabilen Isotope haben eine gerade Protonen und Neutronenzahl (Kernspindrehimpulsquantenzahl $I = 0$).
4. Sofern die Protonenzahl oder Neutronenzahl zu den Zahlen $2, 8, 20, 28, 50, 82, 126$ gehören sind die Kerne besonders stabil.

1.5 Anwendungen

Induzierte Kernspaltung: Durch Beschuss von instabilen schweren Atomen (^{2}35U, ^{2}33U, ^{2}39Pu) mit langsamen Neutronen (Neutronen müssen kein Coulomb-Potenzial zum Vordringen zum Kern überwinden), kann es zur Kernspaltung kommen. Bei diesem Zerfall werden ebenfalls Neutronen emmitiert, welche durch Moderatoren (Bspw.: H_2O, D_2O) abgebremst werden müssen, damit sie ebenfalls Kernspaltungen induzieren können.

Kernfusion: Bei der Kernfusion werden sehr leichte Kerne zu schwereren fusioniert, wobei deutlich mehr Energie frei wird, als bei der Kernspaltung, jedoch müssen extreme Reaktionsbedingungen ($T \approx 10^8\,\mathrm{K}$) erfüllt sein.

$$4\,{}^1_1\mathrm{H}^+ \;\rightarrow\; {}^4_2\mathrm{He}^{2+} \;+\; 2\,{}^0_1\mathrm{e}^+ \;+\; 2\,\nu_\mathrm{e} \tag{1.15}$$

Radiodatierung: Durch Messung von Teilchenmengen einer radioaktiven Substanz in alten Steinen oder organischen Materialien, kann dessen Alter bestimmt werden. Dazu muss sich die Halbwertszeit des radioaktiven Materials in der Grössenordnung der zu bestimmenden Zeiträume liegen. Die allgemeine Zerfallsgleichung kann dann nach der Zeit umgeformt werden.

$$N(t) = N_0 \mathrm{e}^{-kt} \Leftrightarrow t = -\frac{1}{k} \ln\left(\frac{N(t)}{N_0}\right) \tag{1.16}$$

Sofern nur eine Prozentzahl des noch vorhandenen Isotops gegeben ist, kann das als Argument des Logarithmus verwendet werden.

Die wichtigste Radiodatierung ist die *Radiocarbonmethode*, bei der der Zerfall des ^{14}C-Isotops berachtet wird. ^{14}C wird in konstanter Konzentration in der Atmosphere gebildet und von lebendigen Organimen so aufgenommen. Ab dem Tod wird kein neues ^{14}C aufgenommen.

2 Quantenmechanik

2.1 Wellenmechanik

Licht ist eine elektromagnetische Strahlung, welche eine sich im Raum ausbreitende Schwingung des elektromagnetischen Feldes ist. Dabei oszillieren Magnetisches und Elektrisches Feld senkrecht sowohl zueinander, als auch zur Ausbreitungsrichtung. Die allgemeinen Wellengleichungen im Vakuum lauten:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\vec{E}(x,y,z,t)=\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{E}(x,y,z,t) \tag{2.1}$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\vec{B}(x,y,z,t)=\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{B}(x,y,z,t) \tag{2.2}$$

Monochromatisches Licht ist Licht, das nur aus einer Wellenlänge λ besteht. Für monochromatisches Licht (Ausbreitungsrichtung z-Achse) vereinfachen sich die Wellengleichung zu:

$$\vec{E}=E_0\cos(\omega t-kz) \tag{2.3}$$

$$\vec{B}=B_0\cos(\omega t-kz) \tag{2.4}$$

Zeitbereich	**Ortsbereich**
Periode: $T=\frac{2\pi}{\omega}$	Wellenlänge: λ
Frequenz: $\nu=\frac{1}{T}=\frac{\omega}{2\pi}$	Wellenzahl: $\tilde{\nu}=\frac{1}{\lambda}$
Kreisfrequenz: $\omega=\frac{2\pi}{T}=2\pi\nu$	Kreiswellenzahl: $k=\frac{2\pi}{\lambda}=2\pi\tilde{\nu}$

Photoelektrischer Effekt: Beim photoelektrischen Effekt wird der Strom einer Photozelle gemessen, bei der Licht Elektronen aus einer Metallplatte herauslöst. Dabei wird beobachtet:

1. Das Licht kann unabhängig von dessen Intensität erst ab einer bestimmten Frequenz ν_A Elektronen aus der Platte lösen
2. Die maximale kinetische Energie $E_\mathrm{kin}^\mathrm{max}$ der Elektronen ist proportional zur Frequenz des Lichts ν

Nach dem Wellenmodell des Lichts ist dies nicht erklärlich, da mit zunehmender Intensität auch mehr Elektronen herausgelöst würden. Dafür wurde eine Quantisierung des Lichts postuliert, wobei Lichtteilchen, die Photonen, die Energie $h\nu$ besitzen. Sofern diese Energie grösser ist als die Bindungsenergie der Elektronen im Metall, so können Elektronen herausgelöst werden. Nach Energieerhaltung ergibt sich für die Energie des Photons die Austrittsarbeit E_A und der max. kinetischen Energie der Elektronen $E_\mathrm{kin}^\mathrm{max}$

$$E_\mathrm{ph}=h\nu=E_\mathrm{A}+E_\mathrm{kin}^\mathrm{max} \qquad E_\mathrm{kin}^\mathrm{max}=\frac{1}{2}m_\mathrm{e}v_\mathrm{max}^2=E_\mathrm{ph}-E_\mathrm{A}=h\nu-h\nu_\mathrm{A} \tag{2.5}$$

Die Beschreibbarkeit des Lichts sowohl durch Wellen, als auch durch Teilchen wird **Welle-Teilchen-Dualismus** genannt.

Trotzdessen das Photon masse und ladungslos ist, hat es einen Impuls $\vec{p}$ und einen Spin $s = 1$.

$$E_{\mathrm{ph}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \qquad |\vec{p}| = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \tag{2.6}$$

2.2 De-Broglie-Wellen

De-Broglie postulierte den Welle-Teilchen-Dualismus für Materien, sodass jegliche Materieteilchen auch Welleneigenschaften zeigen würden. Die De-Broglie-Wellenlänge ist dabei analog zum Licht definiert mit:

$$\lambda_{\mathrm{B}} = \frac{h}{|\vec{p}|} = \frac{h}{m|\vec{v}|} = \frac{h}{\sqrt{2m_{\mathrm{e}}E_{\mathrm{kin}}}} \qquad E_{\mathrm{kin}} = \frac{1}{2}m_{\mathrm{e}}\vec{v}^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m_{\mathrm{e}}} \tag{2.7}$$

Die Wellengleichung der De-Broglie-Welle ist:

$$\Psi(z,t) = \Psi_0 \exp\big(\mathrm{i}(kz - \omega t)\big) = \Psi_0 \exp\left(\mathrm{i}\left(\frac{p}{\hbar}z - \frac{E}{\hbar}t\right)\right) \tag{2.8}$$

2.3 Heisenbergsche Unschärferelation

Nach der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation sind bestimmte Grössen eines Teilchens zusammen nicht unendlich genau bestimmbar. So ist der Aufenthaltsort eines Teilchens auf einer Achse x und der Impuls dieses Teilchens in die Achsenreichtung p_x nicht genau bestimmbar, sodass um so genauer bspw. der Impuls bestimmt wurde, desto ungenauer kann der Aufenthaltsort bestimmt werden.

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \tag{2.9}$$

Das führt zwangsläufig zu einer "Verschmierung" des Teilchens

2.4 Schrödingergleichung

Durch die "Verschmierung" des Aufenthaltsortes eines Teilchens kann für die Quantenmechanik nicht mehr ein exakter Aufenthaltsort verwendet werden. Dazu wird die *Schrödungergleichung* (eine Wellengleichung) analog zu den von De-Broglie postulierten Materiewellen eingeführt, die die Bewegung eines sehr kleinen Teilchens beschreiben kann. Die *zeitabhängige Schrödingergleichung* lautet:

$$\hat{H}\Psi(x,y,z,t) = -\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,y,z,t) \tag{2.10}$$

$\hat{H}$ ist der *Hamilton*-Operator, welcher als Energieoperator der Schrödingergleichung verstanden werden kann. Er setzt sich aus dem kinetischen Energieterm $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ (Δ ist der Laplace-Operator) und dem Potenzialenergieterm $V(x,y,z,t)$ zusammen.

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\overbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)}^{\equiv\Delta}}_{E_{\text{kin}}} + \underbrace{V(x,y,z,t)}_{E_{\text{pot}}} \tag{2.11}$$

Für die Schrödingergleichung ergibt sich daraus:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z,t)\right]\Psi(x,y,z,t) = -\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,y,z,t) \tag{2.12}$$

Die Wellenfunktion $\Psi(x,y,z,t)$ ist komplexwertig, nicht messbar und hat für sich genommen keine akkurate physikalische Bedeutung. Erst das Betragsquadrat $|\Psi|^2$ hat eine Bedeutung für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens. Die Wellenfunktion ist jedoch auch nützlich zum Erklären von Interferenzeffekten von Teilchen (Elektronendoppelspalt).

Zeitunabhängige Schrödingergleichung: Sofern die potenzielle Energie V zeitunabhängig ist, kann für die Schrödingergleichung der Lösungsansatz Separation der Variablen angewendet werden, sodass der zeitunabhängige Teil der Schrödingergleichung zum Eigenwertproblem wird:

$$\hat{H}\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \tag{2.13}$$

Dabei wird die zeitabhängige Wellenfunktion $\Psi(x,y,z,t)$ als Produkt der zeitunabhängigen Schrödingergleichung $\psi(x,y,z)$ und einer zeitabhängigen Phase verstanden.

$$\Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}t\right) \tag{2.14}$$

Die zeitunabhängige (stationäre) Schrödingergleichung ist eine Eigenwertgleichung, bei der die Lösungen von ψ Eigenfunktionen und die daraus resultierenden Lösungen für E Energieeigenwerte sind. In der Regel hat E mehrere diskrete Lösungen und bildet mit dem Hamiltonoperator die messbare Gesamtenergie eines Systems ab.

Herleitung: Zeitunabhängige eindimensionale Schrödingergleichung

Die normale zeitabhängige eindimensionale Schrödingergleichung lautet:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t) + V\Psi(x,t)$$

Die Wellenfunktion $\Psi(x,t)$ soll als Lösungsansatz in einen ortsabhängigen Teil $\psi(x)$ (zeitunabhängig) und in einem zeitabhängigen Teil $\varphi(t)$ (ortsunabhängig) separiert werden:

$$\begin{aligned}\Psi(x,t) &:= \psi(x)\cdot\varphi(t)\\ \frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) &= \psi\cdot\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}\\ \frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t) &= \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\cdot\varphi\end{aligned}$$

Die gefundenen Ableitungen werden in die obige Schrödingergleichung eingesetzt und so

umgeformt, sodass eine Gleichungsseite nur von einer Variable abhängt.

$$\begin{aligned}
\mathrm{i}\hbar\left(\psi\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}\right) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\varphi\right) + V(\psi\varphi) && \Big| \cdot\frac{1}{\psi}\\
\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\varphi + V\varphi && \Big| \cdot\frac{1}{\varphi}\\
\mathrm{i}\hbar\frac{1}{\varphi}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + V && \Big| E := \mathrm{i}\hbar\frac{1}{\varphi}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}\\
E &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + V \Leftrightarrow E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + V\psi
\end{aligned}$$

Daraus lässt sich die zeitunabhängige Schrödingergleichung als Eigenwertproblem ablesen:

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + V\psi \Leftrightarrow \boxed{\hat{H}\psi = E\psi}$$

Der zeitabhängige Teil ist als gewöhnliche Differentialgleichung ersten Grades durch Separation und Integration lösbar (Die Integrationskonstante lässt sich in ψ schreiben):

$$E = \mathrm{i}\hbar\frac{1}{\varphi}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} \Leftrightarrow \int\frac{\mathrm{d}\varphi}{\varphi} = -\int\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}\,\mathrm{d}t \Leftrightarrow \boxed{\varphi(t) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}E}{\hbar}t\right)}$$

Interpretation der Wellenfunktion nach Born: Nach Born ist das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\Psi|^2$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte, welche also integriert über ein Volumen V die Wahrscheinlichkeit angibt, das Teilchen in diesem Volumen vorzufinden.

$$P = \iiint_V |\psi(x,y,z)|^2\,\mathrm{d}V \tag{2.15}$$

Bedingungen für diese Interpretation ist, dass die Wellenfunktion **normiert** ist und dass sie **stetig** ist. Für die Normierung muss gelten, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, dass das Teilchen sich im gesamten möglichen Raum Ω aufhält gleich 1 sein muss.

$$P_\Omega = \iiint_\Omega |\psi(x,y,z)|^2\,\mathrm{d}V = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x,y,z)|^2\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = 1 \tag{2.16}$$

Falls nur die zeitabhängige Schrödingergleichung Ψ gegeben ist, so muss nur der zeitunabhängige Teil betrachtet werden, da sich die komplexwertige zeitabhängige Phase beim Betragsquadrat herauskürzt:

$$|\Psi(x,t)|^2 = \Psi^*\Psi = \psi^*\mathrm{e}^{+\mathrm{i}Et/\hbar}\psi\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar} = |\psi(x)|^2 \tag{2.17}$$

2.5 Teilchen im 1D-Kasten

Das Teilchen im Kasten ist ein Modell, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens des Masse m auf welches in einem abgeschlossenen Bereich keine Kräfte wirken, darstellt. Das Teil-

chen kann sich nur im Kasten aufhalten, da ausserhalb ein unendlich hohes Potenzial herrscht. Der Hamiltonoperator für den eindimensionalen Fall lautet:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x) \qquad V(x) = \begin{cases} 0 & \textit{falls } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \textit{sonst} \end{cases} \tag{2.18}$$

Da das Problem eindimensional ist, hat die Wellenfunktion $\psi_n(x)$ und die Energieeigenwerte E_n nur eine Quantenzahl $n \in \mathbb{N}$.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\right]\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \tag{2.19}$$

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung wird in diesem Fall innerhalb des Kastens zu einer gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung, welche durch folgende Anfangswertbedingungen gelöst werden kann:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \Rightarrow \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0 \qquad \begin{cases} \psi(0) = \psi(L) = 0 & \textit{(stetig)} \\ \int_0^L |\psi|^2 \,\mathrm{d}x = 1 & \textit{(normiert)} \end{cases} \tag{2.20}$$

Aus der Stetigkeitsbedingung kann E_n berechnet werden (Eigenwert), welches diskrete Lösungen hat und aus der Normierung kann die endgültige Wellenfunktion ψ (Eigenfunktion) berechnet werden ($n \in \mathbb{N}$):

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2mL^2} = \frac{h^2n^2}{8mL^2} \qquad \psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_n}{\hbar^2}}x\right) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \tag{2.21}$$

Um nun die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, dass sich ein Teilchen in einem gewissen Bereich $[a, b] \subset [0, L]$ befindet, muss über das Betragsquadrat der Wellenfunktion integriert werden.

$$P_n[a,b] = \int_a^b |\psi_n(x)|^2 \,\mathrm{d}x = \frac{2}{L}\int_a^b \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\mathrm{d}x = \frac{b-a}{L} - \frac{1}{2n\pi}\left(\sin\left(\frac{2n\pi b}{L}\right) - \sin\left(\frac{2n\pi a}{L}\right)\right) \tag{2.22}$$

Dadurch, dass $|\psi_n(x)|^2$ gerade (symmetrisch) ist, können Integrale auch über Symmetrieeigenschaften gelöst werden:

$$P_n[0, L/2] = \int_0^{L/2} |\psi_n(x)|^2 \,\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\int_0^L |\psi_n(x)|^2 \,\mathrm{d}x = \frac{1}{2} \tag{2.23}$$

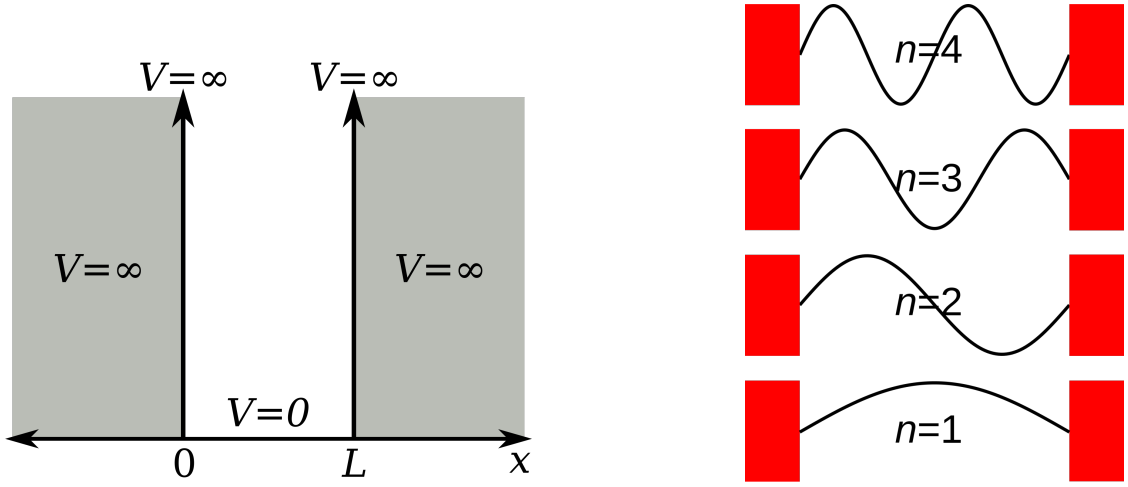


Abbildung 1 : Links eine schematische Darstellung der potenziellen Energie $V(x)$ des Teilchens im 1D-Kasten und rechts die ersten vier Lösungen der Wellenfunktion ψ_n der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für ein Teilchen im Kasten.

Vorgehen bei QM-Problemen:

1. $\hat{H}$ bestimmen (vor allem V)
2. Schrödingergleichung aufstellen
3. Mit entsprechendem Ansatz lösen
4. Randbedingungen einsetzen (Quantisierung)
5. Normieren mit $\int |\psi(x)|^2 \, \mathrm{d}x = 1$
6. ψ in die Schrödingergleichung einsetzen und E bestimmen

Herleitung: Teilchen im 1D-Kasten

Der Hamiltonoperator ist wie folgt gegeben:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x) \qquad V(x) = \begin{cases} 0 & \textit{falls } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \textit{sonst} \end{cases}$$

Eingestzt in die Schrödingergleichung ergibt das eine gewöhlnliche DGL zweiter Ordnung, womit die Nullstellen des charakteristischen Polynoms bestimmt werden müssen. Da diese

komplexwertig sind, wird als Ansatz der Trigonometrische gewählt.

$$E\psi(x) = \hat{H}\psi(x)$$
$$E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}$$
$$0 = \frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) \qquad \left|\lambda^2 + \frac{2m}{\hbar^2} = 0 \Rightarrow \lambda = \mathrm{i}\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right.$$
$$\psi(x) = A\sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) + B\cos\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right)$$

Die Randbedingungen ist die Stetigkeit der Wellenfunktion, sodass $\psi(x)$ an den Ränder null sein muss ($\psi(0) = \psi(L) = 0$). Dabei ist wichtig zu wissen, dass der Sinus für Argumente $n\pi$, wobei $n \in \mathbb{N}$ null wird.

$$\psi(0) = 0 = A\cancelto{0}{\sin(0)} + B\cancelto{1}{\cos(0)} \Rightarrow B = 0$$
$$\psi(L) = 0 = A\sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}L\right) \qquad \left|\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}L = n\pi \quad n \in \mathbb{N}\right.$$
$$\frac{2mEL^2}{\hbar^2} = n^2\pi^2 \Leftrightarrow \boxed{E_n = \frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2mL^2} = \frac{h^2n^2}{8mL^2}}$$
$$\psi_n(x) = A\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_n}{\hbar^2}}x\right) = A\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

Zuletzt wird die Wellenfunktion normiert.

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2\mathrm{d}x = A^2\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\mathrm{d}x \stackrel{!}{=} 1 \qquad \left|\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\mathrm{d}x = \frac{L}{2}\right.$$
$$A = \sqrt{\frac{2}{L}} \Rightarrow \boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\sqrt{\frac{2mE_n}{\hbar^2}}x\right) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)}$$

Mit der zeitabhängigen komplexwertigen Phase ergibt das:

$$\Psi(x,t) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\cdot\exp\left(\frac{-\mathrm{i}E}{\hbar}t\right)$$

2.5.1 Verständnispunkte

1. Die Quantisierung eines Systems kommt durch das Erfüllen der Randbedingungen zustande. Eine Quantenzahl beschreibt einen Zustand des Systems.
2. Die Anzahl der verschiedenen Quantenzahlen entspricht der Dimension des Problems
3. Nullstellen der Wellenfunktion sind **Knoten**, wobei die Energie des Systemzustands mit steigender Knotenzahl zunimmt.

4. QM-Systeme haben oft eine **Nullpunktsenergie** ungleich null. Beim Teilchen im Kasten enspricht das

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

2.6 Teilchen im 2D-Kasten

Falls ein Teilchen auf einer abgeschlossenen rechteckigen Fläche betrachtet wird, ergibt sich für den Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + V(x,y) \qquad V(x,y) = \begin{cases} 0 & \textit{falls } 0 \le x \le L_x \textit{ und } 0 \le y \le L_y \\ \infty & \textit{sonst} \end{cases} \tag{2.24}$$

Auf Grund eines zweidimensionalen Problems muss die Lösung für die energieiegenwerte bzw. für die Wellenfunktion von zwei Quantenzahlen n_x und n_y abhängen. Dabei können in diesem Fall auch Energiezustände entartet sein, also dieselbe Energie aufweisen. Für den HOMO-LUMO-Übergang sind die Quantenzahlen nun nicht mehr trivial. Die Schrödingergleichung mit Indizes ist:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + V(x,y)\right]\psi_{n_x,n_y}(x,y) = E_{n_x,n_y}\psi_{n_x,n_y}(x,y) \tag{2.25}$$

Im Allgemeinen lassen sich höherdimensionale Probleme ohne potenzielle Energie mit dem Separationsansatz lösen. Für die Energieeigenwerte ergibt sich:

$$E_{n_x,n_y} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right) \tag{2.26}$$

Für die Wellenfunktion ergibt sich:

$$\psi_{n_x,n_y}(x,y) = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \tag{2.27}$$

Falls in der Klausur nach einem Ansatz zur Ermittlung der Energieiegenwerte auf Grundlage der gegebenen Wellenfunktion gefragt ist, muss der Hamiltonoperator auf die Wellenfunktion angewendet werden.

$$\begin{aligned}
\hat{H}\psi =& -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_{n_x,n_y}(x,y) \\
=& -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \\
=& -\frac{2\hbar^2}{2m\sqrt{L_x L_y}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right)\right) \\
=& -\frac{2\hbar^2}{2m\sqrt{L_x L_y}}\left(-\frac{n_x^2\pi^2}{L_x^2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) - \frac{n_y^2\pi^2}{L_y^2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right)\right) \\
=& \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2\pi^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2\pi^2}{L_y^2}\right)\frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \\
=& \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right)\frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) = E_{n_x,n_y}\psi_{n_x,n_y}(x,y)
\end{aligned}$$

2.7 Teilchen im 3D-Kasten

Falls ein Teilchen auf einem abgeschlossenen quaderförmigen Raum betrachtet wird, ergibt sich für den Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x,y,z) \tag{2.28}$$

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0 & \textit{falls } 0 \leq x \leq L_x \textit{ und } 0 \leq y \leq L_y \textit{ und } 0 \leq z \leq L_z \\ \infty & \textit{sonst} \end{cases} \tag{2.29}$$

Das Teilchen im 3D-Kasten ist ein dreidimensionales Problem, weswegen Enerieeigenwerte durch drei Quantenzahlen beschrieben werden.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x,y,z)\right]\psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = E_{n_x,n_y,n_z}\psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) \tag{2.30}$$

Für die Energieeigenwerte ergibt sich:

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right) \tag{2.31}$$

Für die Wellenfunktion ergibt sich:

$$\psi_{n_x,n_y}(x,y) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L_z}\right) \tag{2.32}$$

2.8 Separationsansatz

Für höherdimensionale Probleme mit einem Potenzial gleich null (Teilchen im 2D bzw. 3D-Kasten) kann häufig der Separationsansatz zum Herleiten der Energieeigenwerte verwendet werden.

$$\psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_y}(y) \tag{2.33}$$

$$\hat{H}(x,y,z) = \hat{h}(x) + \hat{h}(y) + \hat{h}(z) \tag{2.34}$$

2.9 Harmonischer Oszillator

Das gängige quantenmechanische Modell zur Beschreibung von Molekülschwingungen ist der *harmonische Oszillator*, der die Bewegung von zwei Atomkernen relativ zueinander in einem harmonischen Potenzial sieht. Für die allgemeine Kraft $F(x)$ eines klassische harmonische Oszillators (Block oszilliert reibungsfrei mit einer waagerechten Feder) und dessen Potenzial $V(x)$ gilt, wobei k die Kraftkonstante und x_e die Gleichgewichtslage (wo keine Kraft wirkt) ist:

$$F(x) = -k(x - x_e) \qquad \mathrm{d}V = -F(x)\mathrm{d}x \Leftrightarrow V(x) = -\int F(x)\ \mathrm{d}x = \frac{1}{2}k(x - x_e)^2 \tag{2.35}$$

Daraus ergibt sich für den Hamiltonoperator, wobei μ die reduzierte Masse ist:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}k(x - x_e)^2 \qquad\qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{2.36}$$

Für die Schrödingergleichung ergibt sich daraus (wobei v die Schwingungsquantenzahl ist):

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}k(x-x_e)^2\right]\psi_v(x)=E_v\psi_v(x) \tag{2.37}$$

Für die Energieeigenwerte ergibt sich, wobei ν_e die harmonische Schwingungsfrequenz und ω_e die harmonische Schwingungswellenzahl sind (k, ν_e oder ω_e sind gegeben):

$$E_v=h\nu_\mathrm{e}\left(v+\frac{1}{2}\right)=hc\omega_\mathrm{e}\left(v+\frac{1}{2}\right) \qquad \nu_\mathrm{e}=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \omega_\mathrm{e}=\frac{\nu_\mathrm{e}}{c} \tag{2.38}$$

Je grösser die Bindungsstärke, umso stärker ist die Kraftkonstante k bzw. die Schwingungsfrequenz ν_e. Für die Schwingungsquantenzahl v ist auch die null erlaubt, jedoch ist die Nullpunktsenergie für $v=0$ des Harmonischen Oszillators von null verschieden.

$$E_0=\frac{1}{2}h\nu_\mathrm{e}=\frac{1}{2}hc\omega_\mathrm{e} \tag{2.39}$$

Die Wellenfunktion ist analytisch ermittelbar und enthält Hermite-Polynome $H_v(\xi)$ (Def. S.120f Skript):

$$\psi_v(x)=\left(\frac{\alpha}{4^v(v!)^2\pi}\right)^{\frac{1}{4}}H_v\big(\sqrt{\alpha}(x-x_\mathrm{e})\big)\mathrm{e}^{-\alpha(x-x_\mathrm{e})^2/2} \qquad \alpha=\frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar}=\frac{2\pi\mu\nu_\mathrm{e}}{\hbar} \tag{2.40}$$

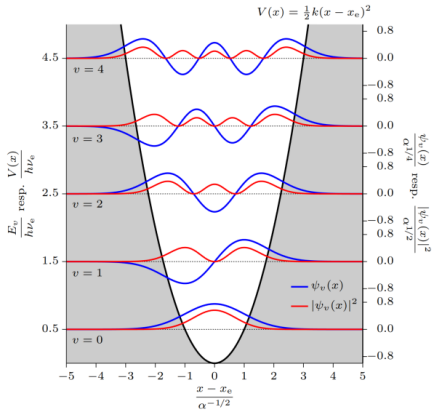


Abbildung 4.18.: Graphische Darstellung der Energieniveaus E_v und der Wellenfunktionen $\psi_v(x)$ (blaue Kurven) respektive deren Betragsquadrate $|\psi_v(x)|^2$ (rote Kurven) für einen eindimensionalen harmonischen Oszillator. Zu beachten ist, dass auch in energetisch verbotenen Bereichen (grau markiert), in denen die totale Energie E_v kleiner ist als die potentielle Energie $V(x)$, eine von null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit existiert.

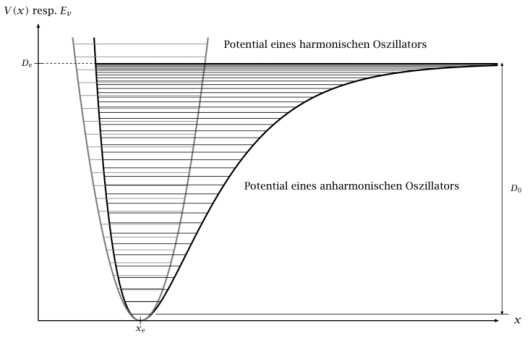


Abbildung 4.19.: Vergleich des Verlaufs der potentiellen Energie eines harmonischen und eines anharmonischen Oszillators. Ebenfalls eingezeichnet sind die Schwingungsenergieniveaus für die beiden Fälle. Während diese beim harmonischen Oszillator äquidistant sind, liegen sie beim anharmonischen Oszillator mit zunehmender Schwingungsquantenzahl v näher zusammen. Die anharmonischen Effekte führen auch dazu, dass es bei zunehmendem Kernabstand zum asymptotischen Abflachen der potentiellen Energie und schliesslich zum Bruch der Bindung kommt. D_e ist die zur Dissoziation der Bindung benötigten Energie in Bezug auf das Potentialminimum.

Abbildung 2 : Links die Wellenfunktion des harmonischen Oszillators $\psi_v(x)$, sowie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_v(x)|^2$ und rechts das harmonische Potenzial im vgl. zum anharmonischen Potenzial.

Anharmonischer Oszillator: Für zweiatomige Moleküle ist das Modell des anharmonischen Oszillators deutlich besser, dessen Energieeigenwerte wie folgt definiert sind:

$$\frac{E_v}{hc}=\omega_\mathrm{e}\left(v+\frac{1}{2}\right)-\omega_\mathrm{e}x_\mathrm{e}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2+\omega_\mathrm{e}y_\mathrm{e}\left(v+\frac{1}{2}\right)^3-\cdots \tag{2.41}$$

$\omega_e x_e$ bzw. $\omega_e y_e$ sind gegebene Anharmonizitätskonstanten. Der harmonische Oszillator kann keinen Bindungsbruch simulieren, wohingegen der anharmonische Oszillator sich asymptotisch einer maximalen Energie annähert, welche vom Tiefpunkt der Kurve (! nicht gleich der Nullpunktsenergie) die Dissoziationsenergie darstellt.

Molekülschwingungen können üblicherweise durch IR-Strahlung angeregt werden (IR-Spektroskopie).

Isotopomere Anpassung: Die Kraftkonstante k des harmonischen Oszillators bleibt bei Isomere ca. gleich ($k' = k$). Wenn nun ein Atom eines zweiatomigen Moleküls durch ein Isomer ersetzt wird, muss zunächst die reduzierte Masse neu berechnet werden:

$$m_2 \to m_2' \qquad \mu \to \mu' = \frac{m_1 m_2'}{m_1 + m_2'} \tag{2.42}$$

Das Verhältnis der Schwingungswellenzahlen ν_e/ν_e' für zwei Isotope berechnet sich demnach mit:

$$\frac{\nu_e}{\nu_e'} = \frac{\sqrt{\frac{k}{\mu}}}{\sqrt{\frac{k'}{\mu'}}} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}} \tag{2.43}$$

2.10 Hamiltonians auftellen für Atome

Der Hamiltonoperator setzt sich auch bei Mehrteilchensystemen aus dem kinetischen Energieoperator $\hat{T}$ und dem Potenzial V zusammen, welches für Atome dem Coulombpotenzial entspricht. Für HBr ergibt sich damit (2 Kerne und 36 Elektronen)

$$\hat{H} = \hat{T} + V \tag{2.44}$$

$$= -\frac{\hbar}{2m_{\text{Kern,Br}}}\Delta_{\text{Kern,Br}} - \frac{\hbar}{2m_{\text{Kern,H}}}\Delta_{\text{Kern,H}} - \sum_{i=1}^{36}\frac{\hbar}{2m_{e^-}}\Delta_{e^-} \tag{2.45}$$

$$\tag{2.46}$$

3 Atomphysik

Durch spektroskopische Experiment fiel auf, dass Stoffe charakteristische Emission- bzw. Absorbtionsspektren bestitzen. Balmer gelang es die diskreten Energieniveaus des Wasserstoffs quantitativ zu beschreiben:

$$h\nu = hcR_H\left|\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right| \qquad R_H = 109\,677.58\,\text{cm}^{-1} \textit{ (Rydbergkonstante für Wasserstoff)} \tag{3.1}$$

$n \in \mathbb{N}$ sind dabei die Energieniveaus, wobei das Elektron sich zwischen dem Endniveau n_f und dem Startniveau n_i "springt". Allgemeiner gefasst und für mehr Elemente gültig ist die Rydbergformel für das Element A der Masse m_A:

$$h\nu = E_{IE} - \frac{hcR_A}{(n-\delta)^2} \qquad R_A = R_\infty\left(1 - \frac{m_e}{m_A}\right) \qquad R_\infty = 109\,737.315\,685\,08\,\text{cm}^{-1} \tag{3.2}$$

Die Ionisationsenergie E_{IE} und der Quantendefekt δ sind empirische Grössen und n ist die Hauptquantenzahl. Für Wasserstoff und wasserstoffähnliche Ionen ist der Quantendefekt $\delta = 0$

3.1 Atommodell nach Bohr

Es wurde angenommen, dass sich die Elektronen um den Kern in Kreisbahnen bewegen, da dies jedoch beschleunigte Bewegungen geladener Teilchen sind, müssten diese nach Maxwells klassischer Elektrodynamik kontinuierlich strahlen und damit Energie verlieren. Diesen Widerspruch versucht Bohr mit seinem Atommodell auszuräumen mit drei Postulaten:

1. Elektronen bewegen sich um den Kern auf diskreten Kreisbahnen, wobei nur bestimmte Radien und die damit verbundenen Energien erlaubt sind.
2. Die Elektronen bewegen sich in einer Kreisbewegung strahlungsfrei um den Kern. Licht kann den Elektronen die energie bieten ihere Bahn zu verlassen und in eine höhere zu springen
3. Der Drehimpuls $\vec{l_n}$ eines Elektrons im Atom ist quantisiert mit $|\vec{l_n}| = n\hbar$

Aus den Postulaten von Bohr leiten sich die quantisierte Energie E_n und der Bohrsche Radius r_n her, wobei Z die Kernladungszahl ist.

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2 n^2}{m_\mathrm{e} e^2 Z} = \frac{a_0 n^2}{Z} \qquad E_n = -\frac{m_\mathrm{e} e^4 Z^2}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2 n^2} = -\frac{hcR_\infty Z^2}{n^2} \tag{3.3}$$

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_\mathrm{e}} = 0.529\,177\,210\,67 \times 10^{-10}\,\mathrm{m} \tag{3.4}$$

Bei diesen Gleichungen wurde davon ausgegangen, dass der Kern sich nicht bewegt. Um dies zu präzisieren kann die Elektronenmasse durch die reduzierte Masse μ des Kern-Elektron-Systems ersetzt werden.

$$\mu = \frac{m_\mathrm{e} m_\mathrm{K}}{m_\mathrm{e} + m_\mathrm{K}} \qquad a = \frac{m_\mathrm{e}}{\mu} a_0 \qquad R = \frac{\mu}{m_\mathrm{e}} R_\infty \tag{3.5}$$

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2 n^2}{\mu e^2 Z} = \frac{a n^2}{Z} \qquad E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2 n^2} = -\frac{hcRZ^2}{n^2} \tag{3.6}$$

Für den Energieübergang zwischen zwei Zuständen nach Bohr gilt analog zur Balmer-Formel:

$$h\nu = hcRZ^2 \left| \frac{1}{n_\mathrm{f}^2 - n_\mathrm{i}^2} \right| \tag{3.7}$$

Die Ionisationsenergie ist per Definition leicht aus dem Energienullpunkt des Bohrmodells bestimmbar:

$$E_\mathrm{IE} = E_\infty - E_1 = 0 - E_1 = hcRZ^2 \tag{3.8}$$

3.2 Das Wasserstoffatom und wasserstoffähnliche Ionen

Für Wasserstoff und wasserstoffähnliche Ionen (Ionen mit nur einem Elektron) lässt sich die Schrödingergleichung analytisch lösen.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \underbrace{- \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}}_{V(x,y,z)} \right] \psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \tag{3.9}$$

Die Symmetrie des Problems legt Kugelkoordinaten nahe, wobei sich für den Laplace-Operator Δ in Kugelkoordinaten ergibt:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2\hbar^2}\hat{l}^2 \qquad \hat{l}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2(\theta)}\left[\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{3.10}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2\hbar^2}\hat{l}^2\right) + V(r)\right]\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi) \tag{3.11}$$

Die Schrödingergleichung wird dazu separiert in einen radialen Teil $R_{n,l}(r)$ und einen winkelabhängigen Teil $Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$:

$$\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta,\varphi) \tag{3.12}$$

Die Energieeigenwerte der zeitunabhängigen Schrödingergleichung sind jedoch nur abhängig von der Hauptquantenzahl $n \in \mathbb{N}^{\neq 0}$ und gleich den Energien des Bohr-Modells.

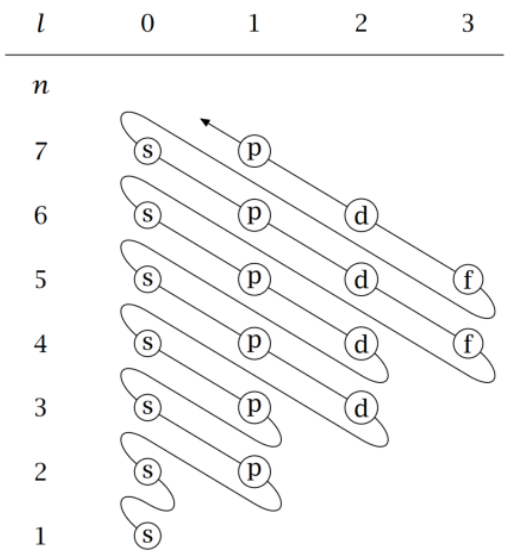
$$E_n = -\frac{hcR_\infty\mu Z^2}{m_e n^2} \tag{3.13}$$

3.3 Mehrelektronensysteme

Im Gegensatz zum Wasserstoff sind die Orbitalenergien einer Hauptquantenzahl nicht mehr entartet, sondern n und l sind relevant für die Energie. Im feldfreien Raum sind Orbitale mit gleicher Hauptquantenzahl n und Nebenquantenzahl l aber unterschiedlicher Magnetquantenzahlen m_l entartet. Jedes Elektron (als Fermion $\Rightarrow$ halbganzzahliger Spin) muss nach dem Pauli-Prinzip

n	Hauptquantenzahl ($n \in \mathbb{N}$)	"Schale" $\mathbf{1}\mathrm{s}^2$
l	Nebenquantenzahl ($l \in \mathbb{N}_0$)	"Orbitalart" $\mathrm{s}, \mathrm{p}, \mathrm{d}, \mathrm{f}, \cdots$
m_l	Magnetquantenzahl ($m_l = -l, \cdots, 0, \cdots, l$)	"Orbitalausrichtung" $\mathrm{p}_x, \mathrm{p}_y, \mathrm{p}_z$
s	Spin ($s = \pm\frac{1}{2}$)	"up/down" He : $1\mathrm{s}^2 = \boxed{\uparrow\downarrow}$

durch die vier Quantenzahlen in einem Mehrelektronensystem eindeutig bestimmbar sein (Orbitale dürfen nur zweifach besetzt sein).



Cu	$[Ar]\ (4s)^1\ (3d)^{10}$
Ag	$[Kr]\ (5s)^1\ (4d)^{10}$
Au	$[Xe]\ (6s)^1\ (4f)^{14}\ (5d)^{10}$
Cr	$[Ar]\ (4s)^1\ (3d)^5$
Mo	$[Kr]\ (5s)^1\ (4d)^5$
...	

Andere Ausnahmen:

Nb	$[Kr]\ (5s)^1\ (4d)^4$
Ru	$[Kr]\ (5s)^1\ (4d)^7$
...	

Abbildung 3 : Links das Aufbau-Prinzip, mit dem die Elektronen in den Schalen aufgefüllt werden und rechts die wichtigsten Ausnahemn von diesem Prinzip.

1. Hundsche Regel: *Entartete Orbitale werden zunächst einzeln aufgefüllt.*

3.4 Termsymbole

Nachdem die elektronenkonfiguration eines Elements bekannt ist, können drei allgemeine Quantenzahlen für den Grundzustand des Atoms aufgestellt werden: Für ionisierte Grundzustände muss einfach nur die Elektronenkonfiguration desjenigen Elements betrachtet werden, welches unionisiert dieselbe Elektronenanzahl wie das ionisierte Element hat (!Achtung Ausnahmen bei bspw. Cr^{3+} und Sc).

4 Mathematik

4.1 Operatoren

Eindimensionaler Impulsoperator $\hat{p}$

$$\hat{p} = -\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \qquad \hat{p} = -\mathrm{i}\hbar\nabla \tag{4.1}$$

Eindimensionaler kinetischer Energieoperator $\hat{T}$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} \qquad \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \tag{4.2}$$

L — Gesamtbahndrehimpulsvektor

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l_i}$$

Summe aller m_l-Quantenzahlen

$$2\text{p}\ \underset{1}{\boxed{\uparrow\downarrow}}\underset{0}{\boxed{\uparrow}}\underset{-1}{\boxed{\uparrow}} \Rightarrow L = 2 \cdot 1 + 0 + (-1) = 1 = P$$

L	0	1	2	3	4	5
	S	P	D	F	G	H

S — Gesamtelektronenspin-drehimpulsvektor

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s_i}$$

Alle Elektronenspins zusammen (**Spinmultiplizität** $= 2S + 1$)

$$2\text{p}\ \boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow} \Rightarrow S = 3 \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 1$$

S	$2S+1$	Zustand
0	1	Singulett-Zustand
1/2	2	Dublett-Zustand
1	3	Triplett-Zustand
3/2	4	Quartett-Zustand

J — Gesamtdrehimpulsvektor

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j_i}$$

$$J = \begin{cases} L + S & \textit{für mehr als halb gefüllte Schalen} \\ |L - S| & \textit{für weniger als halb gefüllte Schalen} \end{cases}$$

$$2\text{p}\ \boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow} \Rightarrow S = 1 \;\; L = 1 \Rightarrow J = L + S = 2$$

Termsymbol

$$\boxed{{}^{2S+1}L_J}$$

$$2\text{p}\ \boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow} \Rightarrow \begin{cases} S = 1 \\ L = 1 \\ J = 2 \end{cases} \Rightarrow \text{O}: \ \boxed{{}^3P_2}$$