

2.8 Das Bohrsche Atommodell (Wiederholung und Fortsetzung)

Klassische Kreisbahn eines Elektrons um eine positive Ladung $Z \cdot e$; zusätzliche Bedingung:
Umfang der Bahn = ganzzahliges Vielfaches der de-Broglie-Wellenlänge λ

$$2\pi \cdot r = n \cdot \lambda = n \cdot \frac{h}{\mu \cdot v}$$

Resultate: Bahnradius, Geschwindigkeit, Energie "gequantelt". Kleinster Radius:

$$a_0 = \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot e^2 \cdot \mu} = 5,292 \cdot 10^{-11} \text{ m} \approx 0,53 \text{ Angstrom} \quad (\text{Bohrscher Radius})$$

$$E = -R \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad R = \text{Rydberg-Konstante}$$

Bahndrehimpuls

$$|\vec{L}| = \mu \cdot r \cdot v = \mu \cdot \frac{n^2}{Z} a_0 \cdot \frac{h \cdot Z}{2\pi \cdot \mu \cdot a_0 \cdot n} = \frac{n \cdot h}{2\pi} \quad |\vec{L}| = n \cdot \hbar$$

Statt Umfang = ganzzahliges Vielfaches von λ könnte man auch fordern:

Bahndrehimpuls = ganzzahliges Vielfaches von \hbar

Der Drehimpuls ist "gequantelt" und n ist eine sog. **Quantenzahl**, die einen **Quantenzustand** definiert.



Niels Bohr
(1885 - 1962)

Licht wird absorbiert, wenn ein Elektron von einem energetisch tieferen in einen höheren Zustand übergeht.
Licht wird emittiert, wenn ein Elektron von einem energetisch höheren in einen tieferen Zustand übergeht.

$$E(n_i) - E(n_j) = h \cdot \nu$$

Die Energiewerte passen sehr gut zum experimentellen Befund.

Die potenzielle Energie des tiefsten Zustands des Wasserstoffatoms ist $-R = -13,6 \text{ eV}$.

Diese Energie wird benötigt, um das Wasserstoffatom zu ionisieren.

Die Radien der Bahnen nehmen quadratisch mit n zu und umgekehrt proportional zu Z ab.

Die Energien der Zustände folgen $-Z^2/n^2$.

Probleme und offene Fragen

- das Modell beschreibt "klassische" Bahnen mit definiertem Ort und Impuls (entgegen der Unschärferelation)
- die Elektronen müssten durch Synchrotronstrahlung Energie verlieren und in den Atomkern stürzen. Das wird durch die Forderung ganzzahliger Wellenlänge entlang des Bahnumfangs ohne weitere Begründung vermieden.
- die de-Broglie-Wellenlänge stimmt nur "zufällig", sie ist nicht durch Lösen einer Wellengleichung gegeben

Anmerkung zur "reduzierten Masse"

Kraft und Gegenkraft zwischen zwei Körpern ohne andere äußere Kräfte (z.B. Erde+Mond, Atomkern+Elektron etc.):

$$m_1 \cdot \ddot{\vec{r}}_1 = F \quad m_2 \cdot \ddot{\vec{r}}_2 = -F$$

$$\frac{d}{dt}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \ddot{\vec{r}}_1 - \ddot{\vec{r}}_2 = \frac{F}{m_1} + \frac{F}{m_2} = \frac{F}{\mu} \quad \rightarrow \quad \mu = \frac{1}{1/m_1 + 1/m_2} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Eigentlich rotieren die beiden Körper um einen gemeinsamen Schwerpunkt. Man kann das Zweikörper-Problem aber vereinfachen, indem man nur die Differenz der Ortsvektoren (den Abstand) betrachtet, sich den einen Körper ortsfest vorstellt und die Masse des anderen durch die reduzierte Masse μ ersetzt. Der Unterschied beträgt beim Elektron nur 0,05 %, ist aber im Spektrum messbar (beim Mond ist es ungefähr 1 %).

2.9 Die Schrödinger-Gleichung

Die Wellenfunktionen müssen einer geeigneten Wellengleichung und Randbedingungen (z.B. freier Raum oder Potenziale verschiedener Form) genügen.



Erwin Schrödinger
(1887 - 1961)

elektromagn. Welle $\omega = c \cdot k$ $\frac{\partial^2}{\partial t^2} f = c^2 \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} f$ Wellengleichung

Materiewelle $\omega = \frac{1}{\hbar} \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar}{2m} \cdot k^2$?

einsetzen des E - und p -Operators

$$\hbar \cdot \omega = \frac{(\hbar \cdot k)^2}{2m} \quad E = \frac{p^2}{2m} \quad \rightarrow \quad i \cdot \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi$$

allgemeiner: mit einem Potenzial V , d.h. unter dem Einfluss konservativer Kräfte

$$i \cdot \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + V(x, t) \cdot \psi \quad \text{zeitabhängige Schrödinger-Gleichung}$$

dreidimensional

$$i \cdot \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi \quad \text{mit} \quad \hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t)$$

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Hamilton-Operator vgl. Hamilton-Funktion in der Mechanik = kin. Energie + pot. Energie

(Potenzial bislang noch zeitabhängig)

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$V = V(x) \quad \rightarrow \quad \Psi(x,t) = \psi(x) \cdot \varphi(t) \quad \text{Produkt einer orts- und zeitabhängigen Funktion}$$

in die eindimensionale Schrödinger-Gleichung eingesetzt

$$i \cdot \hbar \cdot \psi(x) \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = -\varphi(t) \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \cdot \psi(x) \cdot \varphi(t) \quad : \{ \psi(x) \cdot \varphi(t) \}$$

$$i \cdot \hbar \cdot \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\psi(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \cdot \psi(x) \right)$$

da die linke Seite nur t -abhängig und die rechte nur x -abhängig ist, müssen beide Seiten gleich einer Konstanten sein

$$i \cdot \hbar \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = E \cdot \varphi(t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \cdot \psi(x) = E \cdot \psi(x)$$

Es ergeben sich zwei getrennte Differenzialgleichungen, die Konstante wird E genannt (weil die erste Gleichung eine Eigenwertgleichung für den Energieoperator ist)

Lösung der ersten Gleichung:

$$\frac{1}{\varphi} \partial \varphi = \frac{E}{i\hbar} \cdot \partial t \quad \int_{\varphi(0)}^{\varphi(t)} \frac{1}{\varphi} \partial \varphi = -\frac{i \cdot E}{\hbar} \int_0^t \partial t \quad \ln \varphi(t) - \ln \varphi(0) = \ln \frac{\varphi(t)}{\varphi(0)} = -\frac{i \cdot E}{\hbar} t$$

$$\varphi(t) = \varphi(0) \cdot e^{-\frac{i \cdot E}{\hbar} t} \quad \varphi(t) = e^{-i \cdot \omega \cdot t} \quad \text{mit} \quad E = \hbar \cdot \omega \quad \text{und} \quad \varphi(0) = 1$$

Zweite Gleichung:

Eigenwertgleichung, die von $V(x)$ abhängt und als Eigenwerte diskrete Energien für Quantenzustände ergibt

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \cdot \psi(x) = \hat{H} \psi(x) = E \cdot \psi(x)$$

Gesamtwellenfunktion

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) \cdot e^{-i \cdot \omega_n \cdot t}$$

Anwendungsbeispiele**a) Unendlich hoher Potenzialtopf**

$$V(x) = 0 \quad \text{für} \quad 0 \leq x \leq a$$

in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt

$$V(x) \rightarrow \infty \quad \text{für} \quad x < 0, x > a$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E \cdot \psi(x) \quad \psi(0) = \psi(a) = 0$$

Allgemeiner Lösungsansatz (hier nur sin-Funktionen, da die Wellenfunktion bei $x = 0$ verschwindet)

$$\psi(x) = A \cdot \sin(k \cdot x) + B \cdot \cos(k \cdot x)$$

$$\psi(x) = A \cdot \sin(k \cdot x) \quad \text{mit} \quad \lambda_n = \frac{2a}{n} \quad k_n = n \frac{\pi}{a} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Gesamtwellenfunktion (Betragsquadrat muss = 1 sein)

Energiewerte

$$\Psi_n(x, t) = A_n \cdot \sin(k_n \cdot x) \cdot e^{-i \cdot \omega \cdot t} \quad \text{mit} \quad A_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \cdot n^2$$

Zeitabhängige 3-dimensionale Schrödinger-Gleichung

$$i \cdot \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi \quad \text{mit} \quad \hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, t)$$

Zeitunabhängige 1-dimensionale Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \psi(x) = E \cdot \psi(x) \quad \text{mit} \quad \hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \cdot \psi(x)$$

Gesamtwellenfunktion

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) \cdot e^{-i \cdot \omega_n \cdot t}$$

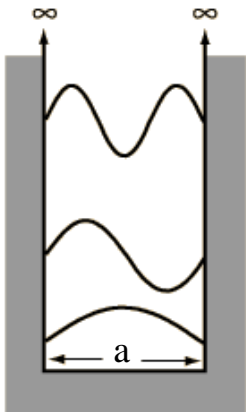


Erwin Schrödinger
(1887 - 1961)

Anwendungsbeispiele

a) Unendlich hoher Potenzialtopf mit Breite a (siehe 7.12.2013)

$$\Psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin(k_n \cdot x) \cdot e^{-i \cdot \omega \cdot t} \quad \text{mit} \quad k_n = n \frac{\pi}{a} \quad \text{und} \quad E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \cdot n^2 \quad n = 1, 2, 3 \dots$$



Analogie zu einer schwingenden Saite. aber:

- Zeitabhängigkeit komplex
- Amplitude durch Normierung der Wellenfunktion festgelegt
- Energie quantisiert
- der niedrigste Zustand hat Energie $\neq 0$, sogenannte **Nullpunktsenergie**, kompatibel mit der Unschärferelation (zur Erinnerung: der genaue Wert auf der rechten Seite hängt von der Definition der Breite ab)

$$n = 1: \quad \Delta x \cdot \Delta p = a \cdot \hbar \cdot k_1 = a \cdot \hbar \cdot \frac{\pi}{a} = \frac{h}{2}$$

$$\hat{H}\psi(x) = E \cdot \psi(x)$$

Die Eigenfunktionen haben Eigenschaften, die man auch bei anderen Potenzialen in ähnlicher Weise findet:

- quantenmechanische **Zustände**, und zwar ein **Grundzustand** ($n = 1$) und **angeregte Zustände**
- $n - 1$ **Knoten** (Nulldurchgänge ohne Berücksichtigung der Endpunkte)
- abwechselnd **gerade** und **ungerade** bzgl. der Mitte des Potenzialtopfs
- **orthogonal** und **vollständig**

"orthogonal": Skalarprodukt = 0 für verschiedene, = 1 für gleiche Zustände

für $m = n$: $\cos(0) = 1$

$$\begin{aligned} \langle \psi_m(x) | \psi_n(x) \rangle &= \frac{2}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{m \cdot \pi}{a} x\right) \cdot \sin\left(\frac{n \cdot \pi}{a} x\right) \cdot dx = \frac{1}{a} \int_0^a \cos\left(\frac{(m-n) \cdot \pi}{a} x\right) - \cos\left(\frac{(m+n) \cdot \pi}{a} x\right) \cdot dx \\ &= \frac{1}{(m-n) \cdot \pi} \sin\left(\frac{(m-n) \cdot \pi}{a} x\right) - \frac{1}{(m+n) \cdot \pi} \sin\left(\frac{(m+n) \cdot \pi}{a} x\right) \Bigg|_0^a = 0 \quad \text{für } m \neq n \end{aligned}$$

$$\langle \psi_m(x) | \psi_n(x) \rangle = \delta_{mn}$$

Kronecker-Delta: 0 für $m \neq n$, 1 für $m = n$

"vollständig": jede Wellenfunktion $f(x)$ lässt sich als Linearkombination der Eigenfunktionen darstellen.

In diesem Fall ist dies die Fourier-Reihe von $f(x)$.

$$|f(x)\rangle = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} c_n \cdot \sin\left(\frac{n \cdot \pi}{a} x\right)$$

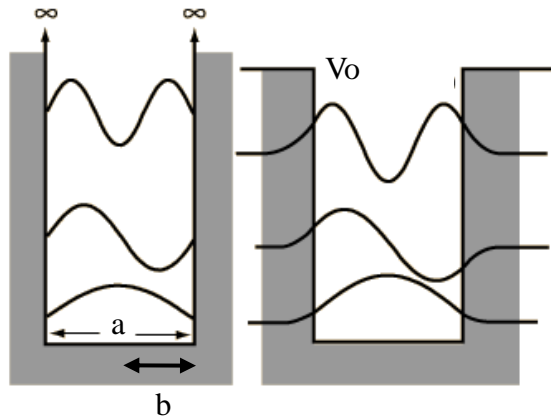
$$\langle \psi_m(x) | f(x) \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \cdot \sqrt{\frac{2}{a}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \cdot \sin\left(\frac{n \cdot \pi}{a} x\right) \cdot dx = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \cdot \delta_{mn} = c_m$$

Erwartungswert der Energie einer aus Eigenfunktionen "zusammengesetzten" Wellenfunktion

$$\langle E \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi \cdot dx = \int \left(\sum_n c_n \cdot \psi_n \right)^* \cdot \hat{H} \left(\sum_n c_n \cdot \psi_n \right) \cdot dx = \sum_n c_n^* \cdot c_n \int \psi_n^* \cdot E_n \cdot \psi_n \cdot dx$$

$$\rightarrow \langle E \rangle = \sum_n |c_n|^2 \cdot E_n$$

b) Endlich tiefer Potenzialtopf



$$V(x) = -V_0 \quad \text{für} \quad -a/2 \leq x \leq a/2$$

$$V(x) \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad |x| > a/2$$

Innerhalb des Topfes (Gleichung I):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_I(x)}{\partial x^2} - V_0 \cdot \psi_I(x) = E \cdot \psi_I(x) \quad \text{für} \quad |x| < a/2 \equiv b$$

$$\frac{\partial^2 \psi_I(x)}{\partial x^2} + k^2 \cdot \psi_I(x) = 0 \quad \text{mit} \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E + V_0) > 0$$

(V_0 ist eine Zahl > 0 , E ist < 0 , $E + V_0$ muss insgesamt > 0 sein)

$$\psi_I(x) = A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx) \quad \text{allgemeine Lösung: Oszillation}$$

Außerhalb des Topfes (Gleichung II):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_{II}(x)}{\partial x^2} = E \cdot \psi_{II}(x) \quad \text{für} \quad x > b$$

$$\frac{\partial^2 \psi_{II}(x)}{\partial x^2} - q^2 \cdot \psi_{II}(x) = 0 \quad \text{mit} \quad q^2 = -\frac{2m}{\hbar^2} E > 0 \quad \text{(II)}$$

$$\psi_{II}(x) = C \cdot e^{\pm q \cdot x} \quad \text{allgemeine Lösung: abklingende Exponentialfunktion}$$

z.B. gerade Lösung: Stetigkeit von ψ und ψ' am Rand des Topfes führt zu

$$B \cdot \cos(k \cdot b) = C \cdot e^{-q \cdot b} \quad \text{und} \quad -B \cdot k \cdot \sin(k \cdot b) = -C \cdot q \cdot e^{-q \cdot b}$$

$$\rightarrow \tan(k \cdot b) = q / k \quad \text{Bedingung für erlaubte Werte von } k \text{ und } q$$

$$k^2 + q^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \quad \text{zweite Bedingung (Gleichung I und II gleichsetzen und 2. Ableitung ausführen)}$$

Die Werte für k und q , die beiden Bedingungen genügen, müssen numerisch oder grafisch gefunden werden.

Die Wellenfunktionen der **gebundenen Zustände**

(unter dem Rand des Topfes) haben gequantelte Energien und sind denen des unendlich hohen Topfes ähnlich, aber nicht identisch. Sie dringen exponentiell abnehmend in die Wand ein.

Je breiter und tiefer der Topf, desto ähnlicher sind die Wellenfunktionen denen des unendlich hohen Topfes.

Die Energien der Wellenfunktionen der **ungebundenen Zustände**

(über dem Rand) sind nicht gequantelt.