

Beispiele:

1) Wie groß ist die Energie für ein Elektron in einem eindimensionalen Potentialkasten der Länge $1 = 10^{-10}$ m (etwa Atomdurchmesser))

$$E = \frac{h^2 n^2}{8 m \ell^2} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m \ell^2} = n^2 \frac{(3.14)^2 (1 \cdot 10^{-34})^2 J^2 s^2}{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{kg} \cdot 10^{-20} m^2}$$

= 6 \cdot 10^{-18} J \cdot n^2 = 37.3 eV \cdot n^2



2. Elektron im Zustand E_2 geht über nach E_1 . Wie groß ist die Wellenlänge des abgestrahlten Photons?

$$E_{2} - E_{1} = h v = \frac{\pi^{2} \hbar^{2}}{2 m \ell^{2}} (n_{2}^{2} - n_{1}^{2})$$

$$= 6 \cdot 10^{-18} J (4 - 1) = 1, 8 \cdot 10^{-17} J = \text{Energie des Photons}$$

$$v = \frac{E_{2} - E_{1}}{h} = \frac{1, 8 \cdot 10^{-17} J}{6, 6 \cdot 10^{-34} J s} = 2, 7 \cdot 10^{16} s^{-1} = \text{Frequenz des Photons}$$

$$\lambda = \frac{c}{v} = \frac{3 \cdot 10^{8} m s^{-1}}{2, 7 \cdot 10^{16} s^{-1}} = 1, 1 \cdot 10^{-8} m = \text{Wellenlänge de Photons}$$

Gleiche Rechnung für ein Elektron im Kasten der Länge 1 cm führt zu:

 $\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1 ~\approx~ 10^{-34} \, \mathrm{J}$

Tunneleffekt - Durchdringung einer endlichen (Potential)Barriere





Transmissionswahrscheinlichkeit T

$$T = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \frac{16E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) \exp(-2\alpha a)$$

Teilchen im 3D Kasten

Um die Gleichung zu lösen, machen wir einen Separationsansatz:

$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z)$$
(2.2.5)

Setzen wir dies in Gleichung (2.2.4) ein, so erhalten wir, da jeweils die Größen, nach denen nicht differenziert wird, konstant bleiben und vor das Differenzierungszeichen gezogen werden:

$$\psi_{2}(\mathbf{y})\psi_{3}(\mathbf{z})\frac{\partial^{2}\psi_{1}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}^{2}} + \psi_{1}(\mathbf{x})\psi_{3}(\mathbf{z})\frac{\partial^{2}\psi_{2}(\mathbf{y})}{\partial \mathbf{y}^{2}} + \psi_{1}(\mathbf{x})\psi_{2}(\mathbf{y})\frac{\partial^{2}\psi_{3}(\mathbf{z})}{\partial \mathbf{z}^{2}} = -\frac{2\,\mathrm{m}\,\mathrm{E}}{\hbar^{2}}\psi$$
(2.2.6)

Division durch $\psi = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$ ergibt:

$$\frac{1}{\psi_1(\mathbf{x})} \frac{\partial^2 \psi_1(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{1}{\psi_2(\mathbf{y})} \frac{\partial^2 \psi_2(\mathbf{y})}{\partial \mathbf{y}^2} + \frac{1}{\psi_3(\mathbf{z})} \frac{\partial^2 \psi_3(\mathbf{z})}{\partial \mathbf{z}^2} = -\frac{2 \,\mathrm{m}\,\mathrm{E}}{\hbar^2} \tag{2.2.7}$$

Wir bringen das Glied mit der Variablen z auf die rechte Seite

$$\frac{1}{\psi_1(\mathbf{x})} \frac{\partial^2 \psi_1(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{1}{\psi_2(\mathbf{y})} \frac{\partial^2 \psi_2(\mathbf{y})}{\partial \mathbf{y}^2} + \frac{2 \,\mathrm{mE}}{\hbar^2} = -\frac{1}{\psi_3(\mathbf{z})} \frac{\partial^2 \psi_3(\mathbf{z})}{\partial \mathbf{z}^2} \tag{2.2.8}$$

3. H-Atom im Kasten der Länge 1 cm:

Lösung der Schrödinger-Gleichung liefert das gleiche Ergebnis wie für Elektron nur die Masse des Elektrons, m_e, wird ersetzt durch die Masse des Wasserstoffatoms, m_p

Wir erhalten:

$$E = n^{2} \frac{\pi^{2} \hbar^{2}}{2 m_{p} \ell^{2}} = n^{2} \cdot 6 \cdot 10^{-34} J \frac{m_{e}}{m_{p}}, \qquad \frac{m_{e}}{m_{p}} = \frac{1}{1835}$$
$$= n^{2} \cdot 3 \cdot 2 \cdot 10^{-37} J$$

Die mittlere thermische Energie eines H-Atoms (x-Richtung) bei Raumtemperatur ist:

$$E_{\text{therm}} = \frac{1}{2} k T = \frac{1}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} J K^{-1} \cdot 300 K = 2 \cdot 10^{-21} J$$

Welcher Quantenzahl entspricht diese thermische Energie?

$$E_{\text{therm}} = n^2 \cdot 3, 2 \cdot 10^{-37} \text{ J} \rightarrow n = \sqrt{\frac{E_{\text{therm}}}{3, 2 \cdot 10^{-37} \text{ J}}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{3, 2 \cdot 10^{-37} \text{ J}}}$$
$$= 7, 9 \cdot 10^7 \approx 10^8$$

d.h. die Zahl der Knoten ist etwa 10^8 .

Die Abstände der Knoten sind: $\frac{1 \text{ cm}}{10^8} = 10^{-8} \text{ cm}$ (etwa Atomdurchmesser). Dies ist zu klein um beobachtet werden zu können, d.h. überall im Potentialkasten ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des H-Atoms gleich groß.

Teilchen im 3D Kasten

Beide Seiten dieser Gleichung sind Funktionen von verschiedenen Variablen, die unabhängig voneinander variiert werden können. Für solche beliebige Werte der Variablen können die beiden Seiten der Gleichung nur dann gleich sein, wenn beide Seiten gleich einer Konstanten sind. Wir erhalten:

$$-\frac{1}{\psi_3(z)}\frac{\partial^2\psi_3(z)}{\partial z^2} = C$$
(2.2.9)

und

$$\frac{1}{\psi_1(\mathbf{x})} \frac{\partial^2 \psi_1(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{1}{\psi_2(\mathbf{y})} \frac{\partial^2 \psi_2(\mathbf{y})}{\partial \mathbf{y}^2} + \frac{2 \,\mathrm{m} \,\mathrm{E}}{\hbar^2} = C \qquad (2.2.10)$$

Wir schreiben C als Kombination von 3 Konstanten: $C = \frac{2m}{\hbar^2} E_z$ und erhalten aus Gleichung (2.2.9):

$$\frac{\partial^2 \psi_3(z)}{\partial z^2} = -C \psi_3(z) = -\frac{2m}{\hbar^2} E_z \psi(z) \qquad (2.2.11)$$

und aus Gleichung (2.2.10):

$$\frac{1}{\psi_1(\mathbf{x})} \frac{\partial^2 \psi_1(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}^2} + \frac{2 \,\mathrm{m}\,\mathrm{E}}{\hbar^2} - \frac{2 \,\mathrm{m}\,\mathrm{E}_z}{\hbar^2} = -\frac{1}{\psi_2(\mathbf{y})} \frac{\partial^2 \psi_2(\mathbf{y})}{\partial \mathbf{y}^2} \tag{2.2.12}$$

Auch für Gleichung (2.2.12) gilt das gleiche Argument: Beide Seiten sind Funktionen von verschiedenen Variablen. Die Gleichung kann für beliebige Werte dieser Variablen nur erfüllt sein, wenn beide Seiten gleich einer (anderen) Konstante C' sind.

Wir erhalten

$$-\frac{d^2\psi_2(y)}{dy^2} = C'\psi_2(y)$$

Wir nennen C' =
$$\frac{2m}{\hbar^2}E_y$$

Damit ergibt sich:
$$-\frac{d^2\psi_2(y)}{dy^2} = \frac{2mE_y}{h^2}\psi_2(y)$$

und entsprechend:

$$\frac{1}{\psi_1(x)} \frac{d^2 \psi_1(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{2mE_z}{\hbar^2} = C' = \frac{2m}{\hbar^2} E_y \qquad (2.2.14)$$

19 11 - 1

Aus (2.2.14) erhalten wir:

(2.2.13)

Teilchen im 3D Kasten

$$\frac{1}{\psi_{1}(x)}\frac{d^{2}\psi_{1}(x)}{dx^{2}} = -\frac{2m}{\hbar^{2}}(E-E_{z}-E_{y})$$
(2.2.15)

Wir nennen $E - E_z - E_y = E_x$ und erhalten

$$\frac{\partial^2 \Psi_1(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}^2} = -\frac{2 \,\mathrm{m} \,\mathrm{E}_{\mathbf{x}}}{\hbar^2} \Psi_1(\mathbf{x}) \tag{2.2.16}$$

Die Lösung der Gleichung (2.2.16) ist vom eindimensionalen Potentialtopf schon bekannt (Siehe Gleichung (2.1.22)):

Wir erhalten also:

$$\psi_1(\mathbf{x}) = \sqrt{\frac{2}{\ell_x}} \sin\left(\frac{\mathbf{n}_x \pi}{\ell_x}\mathbf{x}\right), \qquad \mathbf{E}_{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{n}_x^2 \mathbf{h}^2}{8 \mathbf{m} \ell_x^2}$$
(2.2.17)

Aus der Lösung der Gleichung (2.2.13) erhalten wir entsprechend:

$$\Psi_2(y) = \sqrt{\frac{2}{\ell_y}} \sin\left(\frac{n_y \pi}{\ell_y} x\right), \qquad E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8 m \ell_y^2}$$
(2.2.18)

Aus der Lösung der Gleichung (2.2.11) ergibt sich:

$$\psi_3(z) = \sqrt{\frac{2}{\ell_z}} \sin\left(\frac{n_z \pi}{\ell_z} x\right), \qquad E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8 m \ell_z^2} \qquad (2.2.19)$$

Für die Energie ergibt sich:

$$E = E_{x} + E_{y} + E_{z} = \frac{h^{2}}{8m} \left(\frac{n_{x}^{2}}{\ell_{x}^{2}} + \frac{n_{y}^{2}}{\ell_{y}^{2}} + \frac{n_{z}^{2}}{\ell_{z}^{2}} \right)$$
(2.2.20)

und für die Wellenfunktion erhalten wir:

$$\psi = \psi_{1}(x)\psi_{2}(y)\psi_{3}(z)$$

= $\sqrt{\frac{8}{\ell_{x}\ell_{y}\ell_{z}}}\sin\left(\frac{n_{x}\pi}{\ell_{x}}x\right)\sin\left(\frac{n_{y}\pi}{\ell_{y}}y\right)\sin\left(\frac{n_{z}\pi}{\ell_{z}}z\right)$ (2.2.21)

Teilchen im 3D Kasten

Besonders einfach ist der Spezialfall eines würfelförmigen Kastens. In diesem Fall sind die Abmessungen in allen Raumrichtungen gleich, d.h. $\ell_x = \ell_y = \ell_z = \ell$, und man erhält für d Energie:

$$E = \frac{h^2}{8m\,\ell^2} \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right)$$
(2.2.22)

Betrachten wir die Energie im Grundzustand d.h. $n_x = n_y = n_z = 1$ ergibt sich

$$E = \frac{3h^2}{8m\ell^2}$$
(2.2.23)

Für die Energie im 1. angeregten Zustand ergibt sich:

Wenn verschiedene Zustände (beschrieben durch verschiedene Quantenzahlen) die gleiche Energie haben, so nennt man diese Zustände "entartet".

Teilchen im 3D Kasten



Abb.2.8a-c. Energieniveau-Schemata für (a) Elektron zwischen zwei parallelen Wänden: $E = h^2/(8ml^2)n^2$. (b) Elektron zwischen vier parallelen, quadratisch angeordneten Wänden: $E = h^2/(8ml^2)(n_x^2 + n_y^2)$. (c) Elektron im würfelförmigen Hohlraum: $E = h^2/(8ml^2)(n_x^2 + n_y^2)$. Es sind jeweils die zugehörigen Quantenzahlen aufgeführt.



Abb. 2.12a, b. Wolkendarstellung für die Wahrscheinlichkeitsdichte ϱ einiger stehender Wellen, (a) zweidimensionaler Fall, (b) dreidimensionaler Fall.

Wasserstoff-Atom – Normierte radiale Eigenfunktionen

$$R_{nl}(\rho) = N_R \cdot \underbrace{P_{nl}(\rho)}_{\text{Laguerrsches Polynom}} \rho = r/a_0; \ a_0 = \text{Bohrscher Radius}$$

Tab. 3.1-1. Die normierten radialen Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms.

		e			
n	l				
1	0	$R_{1,0}=2\mathrm{e}^{-\rho}$			
2	0	$R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (2-\rho) \mathrm{e}^{-\rho/2}$			
2	1	$R_{2,1} = \frac{1}{\sqrt{24}} \rho \cdot \mathrm{e}^{-\rho/2}$			
3	0	$R_{3,0} = \frac{2}{81\sqrt{3}}(27 - 18\rho + 2\rho^2)e^{-\rho/3}$			
3	1	$R_{3,1} = \frac{4}{81\sqrt{6}} (6\rho - \rho^2) \mathrm{e}^{-\rho/3}$			
3	2	$R_{3,2} = \frac{4}{81\sqrt{30}}\rho^2 \cdot \mathrm{e}^{-\rho/3}$			

Wasserstoff-Atom – Normierte Kugelflächenfunktionen

<i>Tab. 3.1-2.</i> Die norm	nierten Kugelfläc	henfunktionen o	des	Wasserstoffatoms.
-----------------------------	-------------------	-----------------	-----	-------------------

<i>l</i>	m		
0	0	$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	
1	- 1	$Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta \cdot \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}$	$Y_{lm}(\vartheta,\phi) = N_Y \cdot P_{lm}(\cos\vartheta) \cdot e^{im\phi}$
1	0	$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$	Assoziertes Legendre-
1	+1	$Y_1^1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}$	Polynom
2	-2	$Y_2^{-2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \vartheta \cdot \mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\varphi}$	
2	- 1	$Y_2^{-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}$	ν.
2	0	$Y_2^0 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} \left(3\cos^2\vartheta - 1\right)$	
2	+1	$Y_2^1 = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}$	
2	+ 2	$Y_2^2 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\vartheta\cdot\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\varphi}$	

Normierte Eigenfunktionen des H-Atoms

 $\psi_{nlm}(\rho, \vartheta, \phi) = N_{nl} \cdot P_{nl}(\rho) \cdot e^{-\rho/n} \cdot P_{lm}(\cos \vartheta) \cdot e^{im\phi}$

Elektronen- symbol	n	l	m	ψ
Ψ_{100}	1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\rho}$
ψ_{200}	2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(2-\rho\right) \mathrm{e}^{-\rho/2}$
$\psi_{\text{21-1}}$	2	1	- 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\rho\cdot\mathrm{e}^{-\rho/2}\mathrm{sin}\vartheta\cdot\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}$
ψ_{210}	2	~ 1	0	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\rho\cdot\mathrm{e}^{-\rho/2}\mathrm{cos}\vartheta$
ψ_{211}	2	1	+ 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\rho\cdot\mathrm{e}^{-\rho/2}\mathrm{sin}\vartheta\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}$
ψ_{300}	3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(27 - 18\rho + 2\rho^2\right) e^{-\rho/3}$
ψ_{31-1}	3	1	- 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} (6-\rho)\rho \mathrm{e}^{-\rho/3}\sin\vartheta\cdot\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}$
$\psi_{\rm 310}$	3	1	0	$\frac{1}{81}\sqrt{\frac{2}{\pi}}(6-\rho)\rho e^{-\rho/3}\cos\vartheta$
$\psi_{\rm 311}$	3	1	+1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} (6-\rho)\rho \mathrm{e}^{-\rho/3}\sin\vartheta\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}$
$\psi_{\text{32-2}}$	3	2	- 2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}}\rho^2\mathrm{e}^{-\rho/3}\sin^2\vartheta\cdot\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\varphi}$
$\psi_{\text{32-1}}$	3	2	- 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\rho^2 \mathrm{e}^{-\rho/3}\sin\vartheta\cos\vartheta\cdot\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}$
ψ_{320}	3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\rho^2\mathrm{e}^{-\rho/3}(3\mathrm{cos}^2\vartheta-1)$
ψ_{321}	3	2	+1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\rho^2\mathrm{e}^{-\rho/3}\mathrm{sin}\vartheta\cos\vartheta\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}$
ψ_{322}	3	2	+2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}}\rho^2\mathrm{e}^{-\rho/3}\mathrm{sin}^2\vartheta\cdot\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\varphi}$

Tab. 3.1-3. Die normierten Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

Reelle Eigenfunktionen des H-Atoms

1s	1	0					
-	2		0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}$	e ^{-p}	1 K	 artesische
2s	4	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}$	$(2- ho){ m e}^{- ho/2}$		Coordinaten
2p _z 2	2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}$	$\rho \cdot e^{-\rho/2}$	cos ϑ ◀	$\rho\cos\vartheta = \frac{z}{a_0}$
2p _x 2	2	1	± 1	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}$	$\rho \cdot e^{-\rho/2}$	$\sin \vartheta \cos \varphi \blacktriangleleft$	$\rho \sin \theta \cos \phi$
2p _y 2	2	1	± 1	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}$	$\rho \cdot e^{-\rho/2}$	$\sin \vartheta \sin \varphi$	$=\frac{x}{a_0}$
3s 2	3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}}$	$(27 - 18\rho + 2\rho^2)e^{-\rho/3}$	1	
3p _z	3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}$	$(6-\rho)\rho e^{-\rho/3}$	cos 9	
3p _x .	3	1	± 1	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}$	$(6- ho) ho \mathrm{e}^{- ho/3}$	$\sin \vartheta \cos \varphi $	l
3p _y 3	3	1	± 1	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}$	$(6-\rho)\rho e^{-\rho/3}$	sin 9 sinφ ◀	$\int \rho \sin \theta \sin \phi$
3d _{z²}	3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}$	$\rho^2 e^{-\rho/3}$	$(3\cos^2\vartheta - 1)$	$=\frac{y}{a_0}$
3d _{xz}	3	2	± 1	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}$	$\rho^2 e^{-\rho/3}$	sin & cos& cos	φ
3d _{yz}	3	2	± 1	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}$	$\rho^2 e^{-\rho/3}$	sin9 cos 9 sin	p
$3d_{x^2-y^2}$	3	2	± 2	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}$	$\rho^2 e^{-\rho/3}$	$\sin^2\vartheta\cos 2\varphi$	
3d _{xy} 2	3	2	± 2	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}$	$\rho^2 e^{-\rho/3}$	$\sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$	• · · · ·

Tab. 3.1-4. Reelle Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

Energietermschema des Wasserstoff-Atoms



Darstellungsweisen der Eigenfunktionen



Darstellungsweisen der Eigenfunktionen



Graphische Darstellung der Eigenfunktionen: Radialanteil



Zahl der Nulldurchgänge = n-l-l, d.h. Zunahme mit n , Abnahme mit l

 $R(r) \neq f(\mathcal{G}, \phi) \Rightarrow$ Nullstelle \Rightarrow Knotenkugelfläche

Graphische Darstellung der Eigenfunktionen: Winkelanteil

> s-Orbitale:
$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \Rightarrow$$
 s-Orbital = Kugel mit Radius $\sqrt{1/4\pi}$

> p-Orbitale: z.B.
$$2p_x$$
: $Y(\mathcal{G}, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \mathcal{G} \cos \phi$



Graphische Darstellung der Eigenfunktionen: Winkelanteil

Perspektivische Darstellung: s- und p-Orbitale





Graphische Darstellung der Eigenfunktionen: Winkelanteil

d-Orbitale:



Graphische Darstellung von $\left|\psi\right|^2$: Radialanteil



Graphische Darstellung von $\left|\psi\right|^2$: Winkelanteil





Graphische Darstellung von der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\frac{dW}{dr} = 4\pi\rho^2 R^2(r)$



1s: maximale radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $r = a_0$ 2s, 3s: maximale radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit wandert nach außen