

Quantenmodelle in der Chemie

Tobias Johann

2. Dezember 2010

Inhaltsverzeichnis

1	Atombau	2
1.1	Physikvorkenntnisse	2
1.1.1	Energien	2
1.1.2	Harmonische Schwingung	3
1.1.3	Wellenfunktion	4
1.1.4	Interferenzen	5
1.1.5	Stehende Wellen	6
1.1.6	Wellen-Teilchen-Dualismus	8
1.2	Bohrsche Atommodell	9
1.2.1	Herleitung des Bahnradius	10
1.2.2	Herleitung der Energie	10
1.2.3	Emissionspektren	11
1.3	Wellenmodell	11
1.3.1	Heisenbergsche Unschärferelation	12
1.3.2	Die Schrödingergleichung	12
1.3.3	Das Teilchen im Kasten	14
1.4	Orbitalsystem	16
1.4.1	Aufbauregeln	17
1.4.2	Durchdringung	18
1.4.3	Darstellung der Orbitale	19
1.4.4	Die Abschirmung der Elektronen	22

1 Atombau

Alles über den Atombau - oder auch Langenscheidts Tremel - Deutsch & Deutsch - Tremel Bitte von vorne nach hinten durchlesen, ich hoffe dadurch erlangt man eine Art höhere Eingebung wie das Ganze zusammenhängt, wenn nich hab ich wenigstens eure Zeit verschwendet ;) Rechtschreibfehler darf man gerne behalten ;)

1.1 Physikvorkenntnisse

Um überhaupt die verschiedenen Gleichungen einigermaßen verstehen zu können braucht man einige Vorkenntnisse in Mathe. Da diese ja leider nicht so ganz selbstverständlich sind, wie es manche Dozenten annehmen würden, werden diese hier einmal angeschnitten.

1.1.1 Energien

Energie kann nur umgewandelt werden (Energieerhaltungssatz). Daraus folgt dass Energie nicht erzeugt werden kann oder verloren geht. Ein Massepunkt besitzt immer eine Gesamtenergie. Sie setzt sich aus der kinetischen Energie und der potentiellen Energie zusammen.

$$E_{ges} = E_{kin} + E_{pot}$$

Die Kinetische Energie ist dabei immer durch die selbe Formel ausgedrückt. Die potentielle Energie ist dabei die Energie, die bei einer Lageänderung Arbeit verrichten kann. potentielle Energie ist also im Normalfall einfach eine Lage entgegengesetzt einer Anziehung, ändert sich dich Lage, so wirkt die Anziehung und kinetische Arbeit wird meistens verrichtet. Ein Beispiel dafür ist eine Tasse welche über die Kante eines Tisches kippt und dabei herunterfällt und auf dem schönen Parkettboden eine riesen Sauerrei hinterlässt. Hier wurde eindeutig Arbeit verrichtet, zu mindest wird man selbst danach einiges an Putzarbeit haben. Bei diesem einfachen Beispiel hat sich die Lage geändert und dadurch wurde potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt, welche schließlich in Deformierungsenergie wurde. Bei all diesen Schritten wirkte die Potentielle Energie durch die Gravitationskraft. In Atomen ist die Graviationskraft aber verschwindend gering. Hier wirkt eine andere extrem wichtige Anziehungskraft, die elektrostatische Anziehung oder auch Coloumkraft genannt. Elektronen und Protonen besitzen gegensätzliche Ladungen und ziehen sich dadurch an. Je nach Entfernung zwischen Elektron und Atomkern ist die Potentielle Energie eine andere.

Zusammengefasst gilt folgende Formel für die kinetische Energie:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m}$$

$m = \text{Masse}$

$v = \text{Geschwindigkeit}$

Folgende Formel für die potentielle Energie in der klassischen Mechanik:

$$E_{pot} = mgh$$

$m = \text{Masse}$

$h = \text{Höhe}$

$g = \text{Erdbeschleunigung}$

Und folgende Formel für die potentielle Energie in einem elektrostatischen Feld, wie bei Atomen:

$$E_{pot} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

$q = \text{Ladung}$

$r = \text{Abstand}$

$\epsilon_0 = \text{Elektrische Feldkonstante}$

1.1.2 Harmonische Schwingung

Um Wellen überhaupt zu verstehen muss man zuerst einmal die Schwingung verstehen. Eine Schwingung ist dadurch gekennzeichnet dass man sich immer nur einen einzigen Ort anschaut und zwar diesen in Abhängigkeit von der Zeit. Beispiel dafür ist eine Figur an einer Feder, deren Weg man verfolgt.

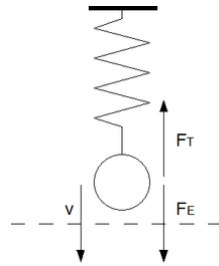
Dabei schwingt die Figur immer entlang einer Achse, es handelt sich also um eine 1-Dimensionale Bewegung

$$t \mapsto y \implies y(t)$$

$t = \text{Zeit}$

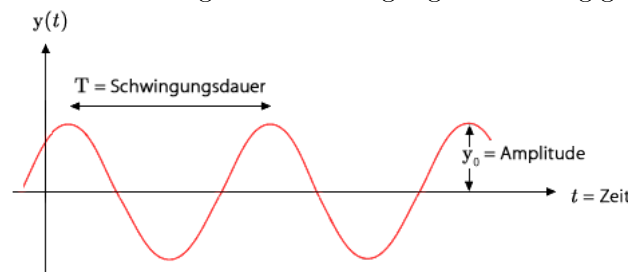
$y = \text{Ort}$

Abbildung 1.1: Federpendel



Wenn man die Bewegung verfolgt wird man experimentell feststellen dass es sich dabei um eine periodische Bewegung handelt welche sich sehr gut mit Sinus oder Cosinus beschreiben lässt.

Abbildung 1.2: Auslenkung einer Schwingung im Abhängigkeit der Zeit



Mathematisch wird die Schwingung von mehreren Faktoren beschrieben. Dabei spielen die Amplitude, die Schwingungsdauer und der Anfangspunkt eine Rolle.

$$y(t) = y_0 * \sin(\omega t + \varphi_0)$$

$$\omega = 2\pi f$$

$$t = \text{Zeit}$$

$$y = \text{Ort}$$

$$f = \text{Frequenz}$$

$$\varphi_0 = \text{Anfangsphase}$$

$$y_0 = \text{Amplitude}$$

1.1.3 Wellenfunktion

Eine Welle kann man nun als eine Kette von einzelnen Schwingungen ansehen. Dies kann man sich vorstellen in dem man mehrere dieser Federpendeln nebeneinander aufhängt und verbindet. Jedes stellt eine Schwingung an einem Punkt nur in Abhängigkeit der Zeit da. Jedes unterscheidet sich jedoch durch seinen Ort und damit durch seinen Anfang. Dadurch

hat man nun eine Funktion die nicht nur abhängig ist von der Zeit sondern auch vom Ort. Hieraus folgt: Die Wellenfunktion ist eine Funktion mit zwei Variablen. Das Ganze macht, auch wenn es auf den ersten Blick sehr komplex klingt, sinn. Man stellt sich vor man stehe am Strand im Wasser und achtet auf die Wellen. Bleibt man an einem Ort stehen, so steht man keinesfalls die ganze Zeit in einem Wellenberg oder Wellental, sondern die Welle verändert sich zeitlich an einem Ort. Während man also selbst fast untergeht, könnte man paar Meter weiter noch problemlos stehen. Was macht aber nun der Surfer? Er nutzt genau diese zeitliche Änderung aus, in dem er seinen Ort ändert und so versucht ständig genau an dem Ort zu sein an dem gerade ein Wellenberg zeitlich ist. Je nach Betrachtungsweise kann man also eine Wellenfunktion entweder örtlich Betrachten oder zeitlich betrachten. Daher lässt sich die Wellenfunktion auch nicht in einem 2-Dimensionalen Koordinatensystem darstellen. Entweder ist nur eine Momentaufnahme zu einem Zeitpunkt möglich und man trägt dann den Ort und die korrespondierende Auslenkung auf, oder man betrachtet nur einen Ort und das über die Zeit.

Die Formel für eine 1-Dimensionale Welle (der Ort ist also nur von einer Dimension abhängig) ist:

$$\psi(x, t) = A_0 \cos(\omega t - kx)$$

$$\omega = 2\pi f$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\lambda = \text{Wellenlänge}$$

$$A_0 = \text{Amplitude}$$

Je nach Ausrichtung und interpretation des Wellenvektors k und der Kreisfrequenz ω ist auch eine Formulierung mit *sinus* möglich.

$$\psi(x, t) = A_0 \sin(\omega t + kx)$$

1.1.4 Interferenzen

Überlagern sich zwei oder mehr Wellen so entsteht eine neue Welle. Dabei addieren sich die jeweiligen Wellenwerte. Hierdurch können je nach Art konstruktive und destruktive

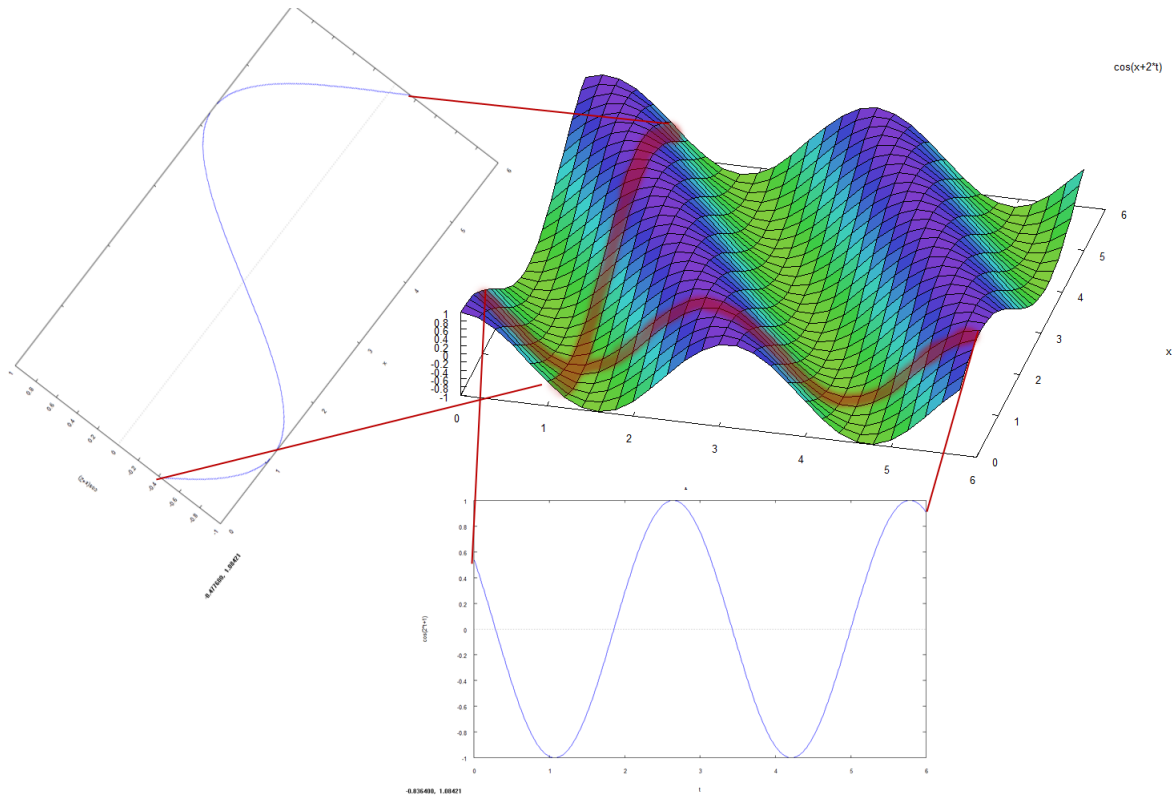


Abbildung 1.3: Darstellung einer Welle nach Zeit und Ort - Sowie Momentaufnahmen mit fester Zeit oder festem Ort.

Interferenz entstehen. Treffen zwei Maxima aufeinander so ergibt sich ein noch extremeres Maxima, die konstruktive Interferenz. Trifft ein Minima und ein Maxima aufeinander so gleichen sich diese aus und die Auslenkung ist null. Interferenz ist das Schlüsselement für die entstehung von Knotenebenen bei stehenden Wellen.

Zum besseren Vorstellen kann man das Ganze natürlich auch am Computer interaktiv Simulieren.¹

1.1.5 Stehende Wellen

Überlagern sich zwei absolut identische Wellen, welche jedoch gegensätzlich zueinander laufen, so ergibt sich eine stehende Welle. Diese ist dadurch gekennzeichnet dass ihre Maxima keine Bewegung aufzeigen in eine Richtung. Sie bewegen sich nur auf und ab. Stehende Wellen entstehen besonders wenn eine Welle zwischen zwei Wänden oder ähnliches gefangen wird (Beispiel Elektron im Kasten). Stehende Wellen kann man dabei in einen ort- und einen zeitabhängigen Teil aufteilen. Dadurch ist eine getrennte Betrachtung möglich.

¹Im Internet unter <http://root.devmod.de/wave.exe> ist ein Programm zur Simulation von Interferenzen und stehenden Wellen zum Download verfügbar. Einfach Start klicken und in das Rote Feld einen oder mehrere Punkte setzen und beobachten. Meine Langweile aus dem Informatinunterricht lässt grüßen ;)

Hierdurch gibt es Orte, die zu jedem Zeitpunkt, also völlig unabhängig von der Zeit, immer den Funktionswert 0 annehmen. Diese werden Knotenebenen genannt. Bei normalen Wellen ist dies nicht der Fall.

Herleitung: Zwei fast gleiche Wellen y_1 und y_2 , welche sich nur durch ihre Richtung unterscheiden, werden addiert.

$$y_1 = y_0 * \sin(kx - \omega t)$$

$$y_2 = y_0 * \sin(kx + \omega t)$$

$$y_{ges} = y_1 + y_2 = y_0 * (\sin(kx - \omega t) + \sin(kx + \omega t))$$

$$y_{ges} = 2y_0 * \cos(\omega t) * \sin(kx)$$

Die Zusammenfassung wurde hierbei mit Hilfe trigonometrischer Umgleichungen gemacht. Der ortsabhängige Teil ist also $\sin(kx)$ der zeitabhängige Teil $\cos(\omega t)$. Die Gleichung ist genau dann Null wenn einer dieser Faktoren eine Nullstelle besitzt. Da beides trigonometrische Funktionen sind, bringt der zeitabhängige Teil je nach aktuellem t immer wieder mal Nullstellen. Es gibt also immer mal einen Zeitpunkt t bei dem die gesamte Amplitude an jedem Ort 0 ist! Die Betrachtung des ortabhängigen Teil bringt hier die zeitunabhängigen Knotenpunkte:

$$0 = \sin(kx)$$

$$\arcsin(0) = kx$$

$$\arcsin(0) = \frac{2 * \pi}{\lambda} * x$$

$$x = 0$$

$$x = n * \frac{\lambda}{2}$$

$$n \in \mathbb{N}$$

An jedem vielfachen der Hälfte der Wellenlänge ist also ein Knotenpunkt. An diesem Ort besitzt die Welle immer, zu jedem Zeitpunkt, den Wert 0. Dies bedeutet aber auch, dass wenn man eine stehende Welle zwischen zwei Wänden haben möchte, so muss der Abstand zwischen den beiden Wänden ein vielfaches der Wellenlänge sein. Dies ist besonders wichtig auch bei stehenden Wellen die um ein Zentrum gehen, wie man bei der Berechnung des Bohr-Sommerfeld-Atommodells noch sehen wird.

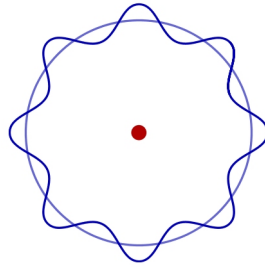


Abbildung 1.4: Stehende Welle eines Elektrons um ein Atom nach der Vorstellung von Bohr

1.1.6 Wellen-Teilchen-Dualismus

Hier kommt nun das große Problem. Licht hat man schon immer als Welle angesehen, andere Objekte, auch wenn sie sehr klein waren wie Elektronen oder Protonen hat man als Teilchen berechnet. Im Grunde kann man jedoch beides als Teilchen oder Welle betrachten. Je nach Art des Phänomens ist dies auch nötig um es zu beschreiben. Dieser Dualismus macht jedoch nur bis zu einer gewissen Größe der Teilchen sinn. Die Grenze liegt hier bei atomaren Größen, wie Moleküle, Atome, Elektronen und ähnliches. Licht besteht hierbei auch in Wirklichkeit aus ruhemasselosen Teilchen, den Photonen. Die Energie der Photonen ist hierbei über die planksche Wirkungskonstante definiert:

$$E = h * \nu$$

Wichtig hierbei ist, dass bei der Betrachtung von solchen quantenphysikalischen Formeln meist ν für die Frequenz steht und nicht für die Geschwindigkeit. Falls in einer der folgenden, sich auf kleinste Teilchen beziehenden Formel, ein v auftaucht und es sich dabei nicht um die Frequenz sondern um die wie aus der klassischen Mechanik üblichen Geschwindigkeit handeln sollte, wird dies speziell erwähnt.

Um nun auch massereichen Teilchen eine Frequenz und Wellenlänge zuordnen zu können hat De-Broglie eine Gleichung dafür aufgestellt:

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

$$p = \text{Impuls}$$

$$v = \text{Geschwindigkeit}$$

Die Wellenlänge und die Frequenz sind dabei per Lichtgeschwindigkeit verknüpft:

$$\lambda v = c$$

$$v = \text{Frequenz}$$

$$\lambda = \text{Wellenlänge}$$

$$c = \text{Lichtgeschwindigkeit}$$

1.2 Bohrsche Atommodell

Bohr betrachtete die Elektronen als Teilche und nicht als Welle, dementsprechend wendete er die typischen Formeln für die klassische Mechanik von Massenpunkten an. Er ergänzte dabei jedoch verschiedene bisher unerklärliche Phänomente durch Vermutungen, sogenannte Postulate. Nach mehreren Näherungen² und den Postulaten konnte man dadurch sehr einfach die Atomradien berechnen. Bohr stellte dabei folgende Vermutungen auf:

- Elektronen dürfen nur auf bestimmten, festen Bahnen um den Atomkern kreisen.
- Elektronen dürfen dabei keine Strahlung abgeben, da der Energieverlust durch Strahlung das Elektron abbremsen würde und somit es auf den Kern fallen müsste.
- Elektronen springen unter Abstrahlung von Energie von einer äußeren auf eine innere Bahn

Hieraus folgt eine extrem wichtige Eigenschaft: Elektronen können nur diskrete, also nur ganz besondere, Energiezustände annehmen. Zwischenstufen sind nicht möglich. Entdeckt hatte man dies ganze durch den Photoeffekt. Durch dieses Modell konnte man bereits damals die Emissionslinien erklären und errechnen und auch schon diverse Radien berechnen. Später bestätigte sich diese Einteilung in diskrete Energiezustände, auch „Quantelung“ genannt, da im Wellenmodell von Schrödinger das Elektron eine stehende Welle einnimmt, und eine stehende Welle immer ein vielfaches der Wellenlänge als Abstand einnehmen muss. Hieraus beweist sich dass keine Zwischenenergien, und somit Zwischenwellenlängen möglich sind, sondern nur immer Energiezustände, welche eine Wellenlänge besitzen die eine stehende Welle ermöglicht! Wichtig bei der ganzen Betrachtung des Bohrschen Atommodells ist dass es nur für Wasserstoffähnliche Atome gültig ist!

²Born-Oppenheimmnäherung welche den Atomkern als statisch im Raum ansieht wegen seiner hohen Masse und Vernachlässigung der Gravitation zwischen den Teilchen.

1.2.1 Herleitung des Bahnradius

Der Drehimpuls eines Elektrons muss ein vielfaches von \hbar sein: (v ist hierbei die Geschwindigkeit!)

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

Damit das Elektron auf seiner Kreisbahn nicht in den Kern stürzt muss die Zentrifugalkraft gleich der elektrostatischen Anziehung, der Coulombkraft, sein.

$$F_Z = \frac{mv^2}{r}$$

$$F_C = \frac{Ze^2}{r^2}$$

$$Z = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

$$F_Z = F_C$$

Kombiniert man nun beide Gleichungen so ergibt sich für den Radius:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e Z e^2} = a_0 n^2$$

Der kleinste Radius für $n = 1$ wird auch $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} m$ genannt und ist eine Konstante sobald man n^2 aus der Gleichung herauszieht.

1.2.2 Herleitung der Energie

Die Energie kann man auch Herleiten ³, ist aber viel zu aufwändig. Die Energie eines Elektrons lässt sich per folgende Formel beschreiben:

$$E = -\frac{2\pi^2 m^2 e^2 Z^2}{h^2 n^2} = -R_H * \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 eV * \frac{Z^2}{n^2}$$

Hierbei ist Z die Kernladungszahl!

³Herleitung unter http://de.wikipedia.org/wiki/Bohrsches_Atommodell

Diese Rydbergkonstante lässt sich in vielen Arten darstellen und erfordert daher immer wieder eine Anpassung der Formel. Am einfachsten ist es sich einfach der Grundzustand von Wasserstoff zu merken mit $-13,6eV$.

1.2.3 Emissionspektren

Wenn ein Elektron von einer äußeren Schale auf eine innere springt, so ändert sich der Energiezustand. Die Differenz der Energie entspricht hierbei genau der Energie der ausgesendeten Strahlung. Für Strahlung gilt weiterhin $E = h * v = h * \frac{c}{\lambda}$. Die Energiedifferenz berechnet sich also per folgende Formel:

$$h * \frac{c}{\lambda} = \Delta E = 13,6eV * \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

1.3 Wellenmodell

Die Grenzen vom Bohrschen Atommodell sind schnell erreicht. Es stützt sich zudem auf Postulate die zwar experimentell erwiesen sind, jedoch noch nicht wirklich quantitativ berechnet werden konnten. Das Problem bei dem ganzen System ist die Betrachtung der Elektronen als Teilchen und dahergehend die Berechnung von Elektronen mit klassischen Mechanischen Formeln. Da man aber nach De Broglie auch Elektronen als Welle betrachten kann, also man ihnen eine Wellenlänge zuordnen kann, ist es möglich die Elektronen als Wellengleichungen zu beschreiben. Durch dieses Wellenmodell ist man nun in der Lage viel besser die Orte der Elektronen zu beschreiben und dadurch die das Orbitalmodell zu erschaffen und zu erklären. Hierbei gibt es nur wiederum zwei fundamentale Probleme. Die Wellenfunktion ist immer eine Funktion im Komplexen Zahlenraum, der Ort den wir also herausbekommen, ist für uns nicht verwertbar, daher kann man nur den Betrag zum Quadrat nehmen, welcher jetzt jedoch keinen direkten Ort sondern nur noch eine Wahrscheinlichkeit angibt.

$$z \in \mathbb{C}$$

$$z * \bar{z} = |z|^2 \in \mathbb{R}$$

Zudem gilt die Heisenbergsche Unschärferelation. Diese gilt jedoch in jedem Fall, auch bei dem Bohrschen Atommodell, wieso es sowieso völlig schwachsinn ist einen Ort angeben zu

versuchen. Spätestens dadurch wird das Bohrsche Atommodell über den Haufen geworfen und jeglicher Versuch den Ort anzugeben auch. Im Wellenmodell gibt man also nur Aufenthaltswahrscheinlichkeiten an und kann durch statistische Betrachtung die Räume aufzeichnen welche häufig eingenommen werden. Die typisch bekannten Bilder von Orbitalen zeigen meist den Raum, der eine 90%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt. Anders als bei Bohr kann jedoch ein Elektron sich auch zu einem bestimmten Prozentteil in völlig anderen Bereichen aufhalten! ⁴

1.3.1 Heisenbergsche Unschärferelation

Die Heisenbergsche Unschärferelation besagt, das man nie zwei Eigenschaften von einem Quantenteilchen gleichzeitig messen kann, das heißt die Bestimmung des Ortes und des Impulses ist gleichzeitig nicht möglich. Das hat mehrere Gründe und leitet sich eigentlich aus der Beugung her, ist aber nicht so wichtig. Leicht vorstellbar ist jedoch, dass wenn man etwas Messen möchte eine Interaktion mit dem zu messenden Objekt notwendig ist. Ob wir nun etwas mit Licht anstrahlen und uns die Farbe anschauen oder in Linial anlegen, egal wie wir müssen immer eine Wechselwirkung zwischen unserem Messinstrument und dem Objekt herstellen, erraten könne wir die Messwerte ja nicht, das wär dann nicht wirklich gemessen. Messen wir also nun zB im netten IKEA-Laden unseres Vertrauens das nächste Bett aus, so wird die Interaktion wegen der Masse des Bettes absolut nichts ändern. Bei Atomen ist dies aber nicht mehr der Fall, jede Messung an einem Elektron mit so verschwindend geringerer Masse und Energie, würde das Elektron an sich selbst schon verändern. Mathematisch lautet die Unschärferelation mit $\frac{\hbar}{2} = \frac{h}{4\pi}$:

$$\Delta x * \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Wichtig ist hierbei auch wiederum, dass die Unschärferelation zwar für alle Objekte gilt, dennoch nur bei Betrachtungen von atomaren Dimensionen Sinn ergibt!

1.3.2 Die Schrödingergleichung

Die Schrödingergleichung beschreibt nun ein Elektron in einem Atom. Sie ist eine nicht-relativistische Gleichung, beachtet also nicht relativistische Effekte, wie sie zu geringem Maße bereits bei Elektronengeschwindigkeiten auftreten können. Zudem ist sie nur für

⁴Thema Durchdringung und Graphen, kommt später noch.

Randwertprobleme lösbar, also unter bestimmten Bedingungen und auch nur für das Wasserstoffatom. Also im Grunde bringt die Gleichung ziemlich wenig, aber gut, muss halt sein ;)

Nach dem Energieerhaltungssatz muss immer gelten:

$$E_{ges} = E_{kin} + E_{Pot} = \frac{1}{2}mv^2 + E_{Pot}(x) = \frac{p^2}{m} + E_{Pot}(x) = \frac{h^2}{2m\lambda^2} + E_{Pot}(x)$$

Hierbei stellt v die Geschwindigkeit da und $E_{Pot}(x)$ die potentielle Energie des Elektrons in Abhängigkeit vom Ort. Wie schon oben erwähnt handelt es sich hierbei um die potentielle Energie durch die Coloumbkraft in einem radial-symmetrischen Feld. Das lässt sich leider nicht mehr so toll errechnen, da man hierbei über die Kraft integrieren muss. Daher wird hier einfach ein Platzhalter eingesetzt und auch egal welchen Wert die $E_{Pot}(x)$ annimmt, es reicht für uns, sie einfach zu beachten.

Zudem gilt die allgemeine Lösung der Wellengleichung mit :

$$\psi(x, t) = A * \sin(kx - \omega t)$$

$$\psi(x, t) = A * \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - 2\pi t\right)$$

Leitet man das ganze System partiell nach dem Ort zwei mal ab so ergibt sich:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi$$

Aus der Gleichung des Energieerhaltungssatzes gilt auch:

$$E_{kin} = E_{ges} - E_{Pot} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

Indem man diese Gleichung nach λ^2 auflöst und in die erste Gleichung einsetzt, bekommt man eine Form der Schrödingergleichung:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{2m}{h^2} * 4\pi^2 * (E_{ges} - E_{pot}) * \psi$$

Multipliziert man nun die Gleichung aus und löst sich nach E_{ges} auf so ergibt sich die Energiedarstellung der Schrödingergleichung:

$$E_{ges} * \psi = -\frac{h^2}{8\pi^2m} * \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + E_{pot} * \psi$$

Was bringt mir nun aber dieser Wirwarr an Operatoren? Wenn ich bestimmte Randbedingungen kenne, wie zB ein Teilchen im Kasten, so kann ich die Gleichung vereinfachen. Es fällt beispielsweise bei einem Teilchen in einem Kasten der Term mit E_{Pot} weg, wodurch die Gleichung doch ein wenig einfacher wird. Dies liegt daran, dass das Potential in einem so genannten Potenzialtopf immer 0 ist, und an den Wänden unendlich hoch. Dort muss aber die Gesamte Gleichung wegen der Bedingung der stehenden Welle den Wert 0 annehmen. Achtung: ψ kann man leider hierbei nicht weg kürzen, da man aus einem Differentialoperator wie ∂ nicht kürzen darf !

1.3.3 Das Teilchen im Kasten

Betrachtet wird ein Teilchen in einem Kasten. Hierbei wirken keine Kräfte auf das Teilchen. Das Teilchen ist eingesperrt wodurch die Potentielle Energie an den Wänden unendlich hoch sein muss - klar es kann ja nicht den Kasten verlassen, also muss hier die Änderung der Lage eine unendlich hohe Energie benötigen. In dem Kasten jedoch selbst ist die potentielle Energie gleich 0. Diese Betrachtung ist wichtig um das System auf delokalisierte Elektronen in Molekülen anwenden zu können. Die Energie eines Teilchens im Kasten lässt sich aus der Schrödingergleichung herleiten, die durch die Randbedingung vereinfacht wird.

$$E_{Pot} = 0$$

$$E_{ges} * \psi = -\frac{h^2}{8\pi^2m} * \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$$

Wir kennen folgendes aus der Herleitung der Schrödingergleichung:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi$$

Daraus folgt nun in Kombination mit der Schrödingergleichung:

$$E_{ges} * \psi = -\frac{h^2}{8\pi^2m} * -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi$$

Da wir nun den Differentialoperator angewendet haben, dürfen wir auch kürzen:

$$E_{ges} = \frac{h^2}{8\pi^2m} * \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

Für eine stehende Welle in einem Raum der Länge L in einer Dimension gilt:

$$\lambda = \frac{2L}{n}$$

In Kombination mit der vorherigen Gleichung erhalten wir also:

$$E_{ges} = \frac{h^2}{2m \left(\frac{2L}{n} \right)^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL}$$

Den Quatsch kann man übrigens auch ganz einfach per De Brogliegleichung und Gleichung der kinetischen Energie herleiten.... Das Problem hierbei ist nur, die Erkenntnis dass das Teilchen nur kinetische Energie besitzt, folgt halt erst aus der Wellengleichung und der Bedingung der stehenden Welle!

Aus der Quantelung der Teilchen ergibt sich eine besondere Eigenschaft. Das Elektron im Kasten muss immer eine Mindestenergie besitzen, denn n darf nur natürliche Zahlen annehmen! Mit Hilfe dieser Formel sind auch Berechnungen von Farben oder ähnliches möglich, da Moleküle mit delokalisiertem Pi-Elektronensystem als Potentialkasten angesehen werden können. Die breite des Kastens ist dabei die Größe des Molekülteils der delokalisierten Elektronen.

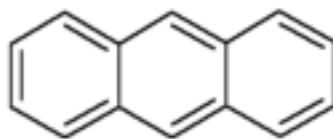


Abbildung 1.5: Anthracen - Die Länge des Kastens wäre dabei die Breite der 3 Benzolringe aneinander.

Man kann auch recht einfach eine Wellenfunktion für ein Teilchen in einem Kasten angeben:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} * \sin\left(\frac{n * \pi * x}{L}\right)$$

1.4 Orbitalsystem

Die Wellengleichung beschreibt die Wahrscheinlichkeit des Aufenthaltsortes der Elektronen. Die Elektronen werden dabei je nach Art unterschieden. Hier kommen die so genannten Quantenzahlen ins Spiel. Nach dem Pauli-Prinzip muss sich ein Elektron immer in mindestens einer der vier Quantenzahlen unterscheiden. Dies bedeutet es darf kein Elektron geben welches mit einem anderen identisch ist. Die vier Quantenzahlen werden nun näher erläutert:

Hauptquantenzahl n: Die Hauptquantenzahl n ist identisch mit der Schale, sie wurde praktisch schon von Bohr entdeckt und verwendet. Die Hauptquantenzahl gibt damit die grobe Einordnung des Elektrons an und damit auch dessen ungefähre Energie. Über die Hauptquantenzahl kann die Anzahl an Elektronen pro Schale berechnet werden durch:

$$2n^2$$

Nebenquantenzahl l: Die Nebenquantenzahl l wird auch Bahndrehimpulsquantenzahl genannt. Sie gibt die Form der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten an, also die Form der Orbitale. Hierbei gilt

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$$

Dabei wurde eine Zuordnung von Zahlen zu Buchstaben vorgenommen. Diese wurden hierbei nach der Form der beobachteten Spektrallinien benannt:

- 0 - s von sharp
- 1 - p von principle
- 2 - d von diffuse
- 3 - f von fundamental
- 4 - g (alphabetische Weiterführung)

Kann man sich übrigens super per Parteien merken: Vorwärts „SPD“ und Rückwärts „FDP“ für die ersten 4 wichtigen Nebenquantenzahlen.

Magnetquantenzahl m: Die Magnetquantenzahl m gibt die Ausrichtung in einem Magnetfeld an. Sie kann immer Werte abhängig von l annehmen:

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$$

Spin s: Der Spin gibt die Eigendrehrichtung des Elektrons um sich selbst (wie die Erdumdrehung) an. Der Spin kann dabei zwei Werte annehmen:

$$s = \pm \frac{1}{2}$$

Der Spin wird im Gegensatz zu den anderen Quantenzahlen nicht in der Schrödingergleichung betrachtet. Er wurde erst bei einem späteren Experiment entdeckt. Der Spin ist dabei für magnetische Eigenschaften von Atomen verantwortlich. Dabei ergibt sich er Paramagnetismus wenn ein Elektron ungepaart vorliegt und dadurch als ein kleiner Magnet wirken kann. Je nach Spin wird daher die Hälfte aller Atome eines bestimmten Elements mit ungepaartem Elektron in die eine oder andere Richtung im Magnetfeld abgelenkt. Diamagnetismus ergibt sich wenn alle Elektronen gepaart vorliegen. Sie sind also nicht wirklich magnetisch.

Schale n	Unterschale l	Orbital m	Bezeichnung
1	0	0	1s
2	0	0	2s
	1	-1,0,+1	2p
3	0	0	3s
	1	-1,0,+1	3p
	2	-2,-1,0,+1,+2	3d
4	0	0	4s
	1	-1,0,+1	4p
	2	-2,-1,0,+1,+2	4d
	3	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	4f

Tabelle 1.1: Mögliche Quantenzahlen für Elektronen. Jede Kombination kann immer zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen

1.4.1 Aufbauregeln

Es gelten einige Regeln zum Aufbauen der Elektronenschale:

- Die Elektronen werden immer in den energetisch niedrigsten Zustand gesetzt.
- Entartete (Energiegleiche) Orbitale werden immer gleichmäßig besetzt mit gleicher Spinrichtung. Jeder Magnetquant in einem p-Orbital wird also zuerst einfach besetzt.
- Die Elektronen müssen sich zumindest in einer Quantenzahl unterscheiden
- In ein Orbital passen genau zwei Elektronen mit gegensätzlichem Spin.
- Vollbesetzte und halbbesetzte Orbitale sind besonders Stabil, aus einem $3d^9 4s^2$ wird daher ein $3d^{10} 4s^1$ da hierbei beide Orbitale halbbesetzt sind und dies günstiger ist.
- In höheren Schalen sind die energieniedrigsten Orbitale nicht sofort ersichtlich - Bei Nebengruppenelementen wird daher immer das d Orbital aus der vorherigen Schale aufgefüllt!
- Werden Kationen gebildet, so werden die äußersten, auch wenn nicht unbedingt zuletzt aufgefüllten Elektronen, entfernt!

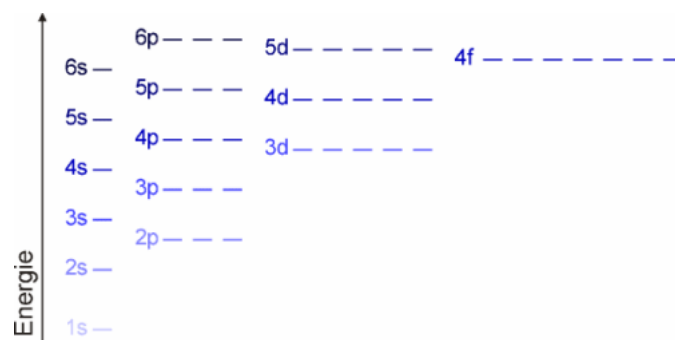


Abbildung 1.6: Energienreihenfolge der Orbitale. Bei f/d-Orbitalen ändert sich dies ständig.

1.4.2 Durchdringung

Die Erklärung wieso das $4s$ Orbital energetisch unter dem $3d$ Orbital liegt in der Abschirmung vom Kern. Elektronen $4s$ Orbitale können zu einem bestimmten Anteil sich auch in den niedrigeren s Orbitalen aufhalten und dadurch die Abschirmung der anderen Elektronen durchdringen. Hierdurch sind sie näher am Kern, was die potentielle Energie erniedrigt und dadurch die Elektronen energiegünstiger macht.

1.4.3 Darstellung der Orbitale

Die Darstellung der Orbitale ist etwas kompliziert. Man zerlegt die Wellenfunktion in zwei Teile. Die Anzahl an Knotenebenen in einem Orbital ist immer:

$$n - 1$$

Dabei besitzt der winkelabhängige Teil der Wellenfunktion immer eine feste Anzahl an Knotenebenen. Je nach Schale kommen daher Knotenebenen in dem radialen Teil der Wellenfunktion hinzu. Bei einer Knotenebene ändert sich immer das Vorzeichen der Wellengleichung.

Name	Knoten im Radialteil	Knoten im Winkelteil
1s	0	0
2s	1	0
2p	0	1
3s	2	0
3p	1	1
3d	0	2
4s	3	0
4p	2	1
4d	1	2
4f	0	3

Tabelle 1.2: Knotenanzahl im radialen und Winkelabhängigen Teil je nach Schale

Radiale Wellenfunktion Der Radialteil gibt den Funktionswert der Wellengleichung in Abhängigkeit vom Radius an. Den Radialteil kann man dabei in drei verschiedene Arten angeben:

- $\psi(r)$ - die radiale Wellenfunktion
- $\psi^2(r)$ - Quadrat der Wellenfunktion
- $4\pi r^2 \psi^2(r)$ - die radiale Verteilungsfunktion

Die radiale Wellenfunktion gibt dabei tatsächlich den Funktionswert zu einem bestimmten Abstand an. Dort wo eine Nullstelle vorhanden ist, ist eine Knotenebene im Radialteil.

Das Quadrat der Wellenfunktion ist der erste Schritt zur besseren Ansicht der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Durch das Quadrat werden alle negativen Bereiche positiv. Der Wert von $\psi^2(r)$ gibt dabei die Wahrscheinlichkeit an das Elektron dort zu finden an, jedoch kann man nicht daraus erkennen wo die wahrscheinlichste Entfernung vom Kern ist, das ist zwar

etwas unglücklich formuliert, liegt aber schließlich in der Gaußverteilung und Wahrscheinlichkeitsrechnung. Das Quadrat der Wellenfunktion gibt dabei die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron im Abstand vom Kern an. Teilt man nun den Raum um den Kern in Kästchen ein, so ist die Wahrscheinlichkeit dass sich das Elektron dort aufhält am größten. Da aber natürlich mit steigendem Abstand die Anzahl an Kästchen die in den Raum passen viel größer wird, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgedrückt durch die Verteilungsfunktion dort am höchsten. Zwar ist die Wahrscheinlichkeit dass sich das Elektron im Wasserstoffatom bei a_0 befindet in einem kleinen Kasten viel niedriger als in dem selben Kasten in der Nähe vom Kern, doch passen viel mehr Kästchen auf die Kugeloberfläche mit dem Radius a_0 . Dadurch summieren sich die Einzelwahrscheinlichkeiten und es ergibt sich den Peak bei a_0 . Wählt man nun den Durchschnitt der radialen Verteilungsfunktion so erhält man insgesamt den wahrscheinlichsten Ort, nicht nur die häufigste Entfernung. All dass tritt bei der radialen Verteilungsfunktion auf und kann in dieser abgelesen werden. Hier betrachtet man ein Volumen die von zwei Kugeln mit dem Atomkern als Mittelpunkt aber unterschiedlichen Radien gebildet wird. Sozusagen ein „Kreising“ bloß als Kugel. Über diese radiale Verteilungsfunktion kann man den wahrscheinlichsten Abstand vom Atomkern erkennen, dieser ist dabei genau das hierbei gebildete größte Maxima. Der tatsächliche wahrscheinlichste Aufenthaltsraum, also nicht die wahrscheinlichste Entfernung, ist dabei der Mittelwert von r bei der radialen Verteilungsfunktion.

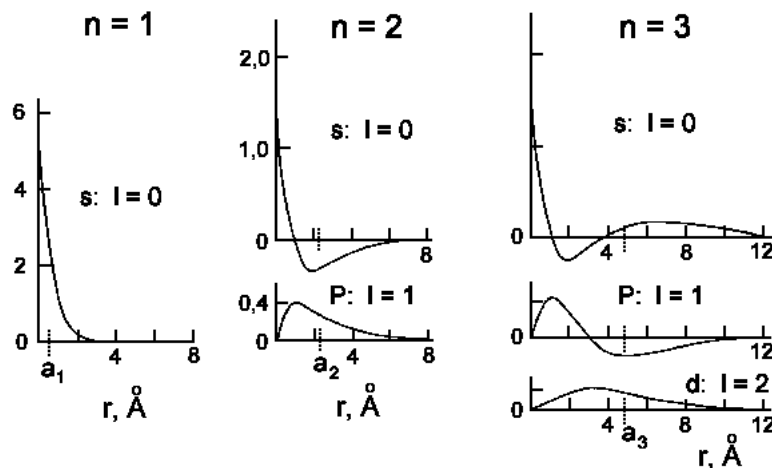
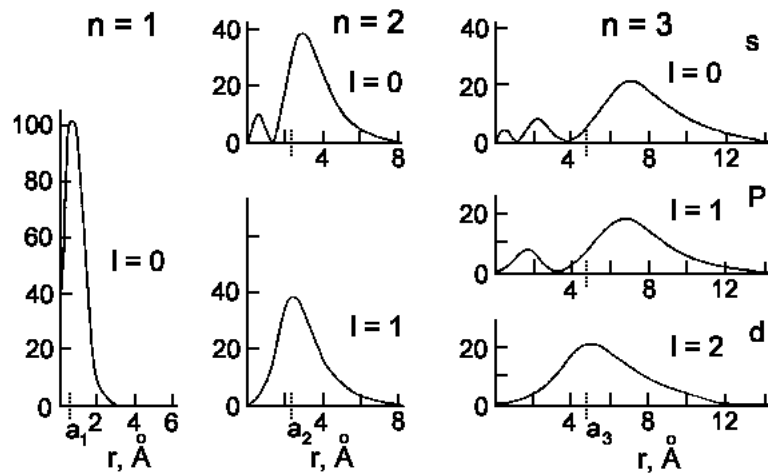


Abbildung 1.7: Radiale Wellenfunktion für $n=1,2,3$ vom Wasserstoff

Winkelabhängige Wellenfunktion Der Radiale Teil beschreibt ja lediglich die Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Radius. Nun sind jedoch nicht alle Orbitale Kugelförmig aufgebaut, daher braucht man noch eine winkelabhängige Beschreibung. Theoretisch

Abbildung 1.8: Radiale Verteilungsfunktion für $n=1,2,3$ vom Wasserstoff

kann sich ein Elektron in jedem Abstand vom Kern befinden, man muss aber in irgendeiner Art ja eine Grenze ziehen. Diese Grenze wird prinzipiell bei einem Volumen von 90%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit festgelegt. Das heißt die in Graphen der winkelabhängigen Wellenfunktion gezeigten Schaubilder zeigen immer den Bereich eines Orbitals in dem sich zu 90% das Elektron befindet. Wichtig ist dabei, das Elektron kann sich daher auch meist noch innerhalb dieser Grafiken aufhalten. So kann wie man schön an der radialen Verteilungsfunktion erkennen kann, ein $3s$ Elektron auch bei $1s$ oder $2s$ aufhalten, dieser Effekt wird auch Durchdringung (s.o.) genannt.

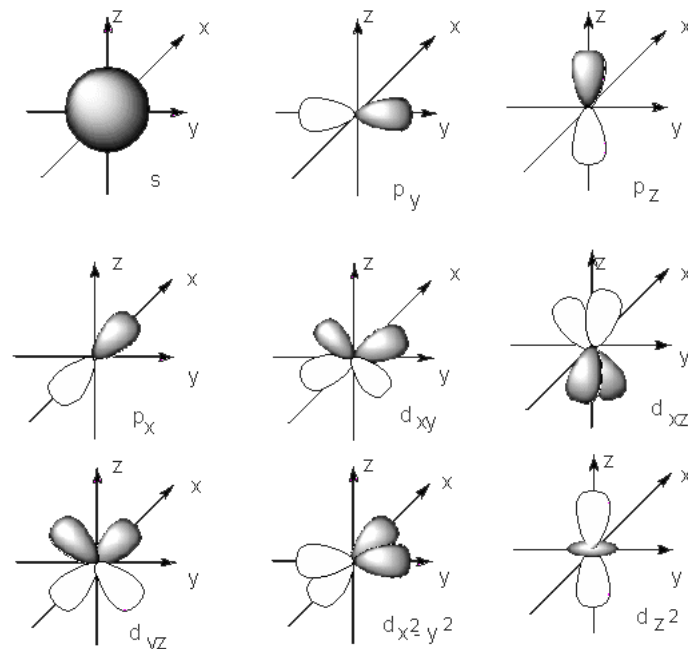


Abbildung 1.9: Orbitalformen von s,p und d - Achtung die Färbungen sind nicht richtig!

Bei einem $3s$ Orbital kann man nur mit Hilfe eines Schnitts durch die Winkelabhängige

Darstellung die Knotenebenen im Radialteil erkennen. Dabei müssen sich zwischen zwei Knoten immer das Vorzeichen der Wellenfunktion ändern.

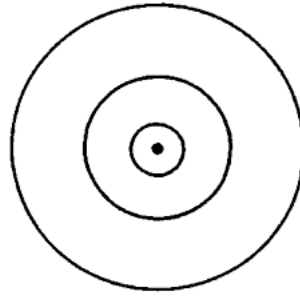


Figure 2 - Contour plots of 3s orbital of hydrogen [19].

Abbildung 1.10: Schnitt durch das 3s Orbital

1.4.4 Die Abschirmung der Elektronen

Äußere Elektronen werden durch innere abgeschirmt. Diese Abschirmung kann man errechnen und somit auch eine Aussage über die Anziehung der Elektronen an den Kern treffen. Hieraus resultiert die Elektronegativität die Lanthanoidenkontraktion, sowie Atomgrößen. Prinzipielle Bauernregeln sind folgende:

- Mit steigender Ordnungszahl in einer Periode, also innerhalb dem PSE von links nach recht, steigt die Elektronegativität aber der Radius nimmt ab. Diese beiden Effekte sind logischerweise miteinander verbunden. Eine höhere Elektronegativität bewirkt natürlich auch eine höhere Anziehung der eigenen Elektronen an den Kern und somit verkleinert sich das Atom. Dieser Effekt ist jedoch sehr schwach insgesamt.
- Innerhalb einer Hauptgruppe, also von oben nach unten, wird die Abschirmung sehr groß. Eine zusätzliche Schale schirmt extrem ab

Man spricht hierbei von der Effektiven Kernladung, also welche Ladung kann auf das Elektron wirken. Diese kann man mit den Regeln von Slater berechnen. Dabei wird zuerst ein Faktor der Abschirmung errechnet:

- Elektronen die in einer weiter äußeren Schale sind können das Elektron nicht abschirmen
- Elektronen in der gleichen Schale Schirmen zu 35% ab, jedoch zählen in diesem Fall zur gleichen Schale nur die s und p Elektronen bei der Betrachtung dieser.
- Elektronen in der darunter liegenden Schale zu 85% ab, wird jedoch ein d oder f Elektron betrachtet, so tragen die darunterliegenden Elektronen, aber auch die s

und p in der selben Schale mit 100% zur Abschirmung bei.

- Alle weiter unten liegenden Schalen zu 100% ab

Daraus ergibt sich schließlich einen Wert S . Die Effektive Kernladung ist also dann die tatsächliche Kernladung minus den Abschirmungsfaktor:

$$Z_{eff} = Z - S$$

Bei Lanthanoiden ist es so, dass bei diesen die f Schale aufgefüllt wird, dort ist es jedoch so dass die f Elektronen nicht gut abschirmen und dadurch die Effektive Kernladung höher ist als erwartet. Hierdurch wird der Radius von Lanthanoiden extrem verkleinert. Dieser Effekt nennt sich Lanthanoidenkontraktion.

Generell gilt natürlich Kationen sind kleiner als das jeweilige neutrale Atom, Anionen sind größer.