

## Vorbemerkungen

In der Vorlesung „Theoretische Grundlagen der Umweltchemie I“ wurden die stofflichen Phänomene auf einer makroskopischen Ebene untersucht: Das Verhalten von Stoffen – *und nicht von Teilchen* –, von Konzentrationen, Druck, Temperatur, chemischen Potentialen und anderen makroskopischen Variablen waren die Gegenstände dieser Einführung. Während diese Grundlagen für eine allgemeine umweltwissenschaftliche Ausbildung ausreichend erscheinen, zeigt es sich, daß im Rahmen einer Fachvertiefung die molekulare bzw. atomare Ebene miteinbezogen werden sollte. Denn nur so kann der Zugang zur Fachliteratur gewährleistet werden, und nur so können weiterführende Unterrichtsveranstaltungen anderer Fachrichtungen besucht werden. Daher wird in dieser Vorlesung ein zweifaches Ziel angestrebt:

- Es sollen die Zusatzkenntnisse vermittelt werden, die zum Besuch der Vorlesung „Analytische Chemie“ benötigt werden. Dazu gehören die Grundlagen des Atom- und Molekülbaus und der chemischen Spektroskopie.
- Es soll ein Grundverständnis der – quantenmechanisch inspirierten – Orbitalsprache gewonnen werden, wie sie sich unter Chemikern seit den sechziger Jahren eingebürgert hat.

Die Quantenmechanik ist eine schwierige, reichlich abstrakte Theorie, mit der nicht nur Anfänger, sondern auch etablierte Fachleute ihre Schwierigkeiten haben. Da es hochgradig unmöglich ist, innerhalb von zehn Vorlesungsstunden einen Einblick in den formalen Apparat der Quantenmechanik zu vermitteln, muß sich diese Vorlesung auf Beispiele und einfache Rezepte beschränken und auf Herleitungen weitgehend verzichten. Wer auf diesem Stadium nicht stehenbleiben möchte, sei auf die Bücher von Haken/Wolf, Atkins/Friedman oder Primas/Müller-Herold verwiesen.<sup>1</sup>



Für Studierende, die hartes Brot lieben, werden in diesem Skript gelegentlich auch theoretisch anspruchsvollere Abschnitte eingestreut. Sie sind durch einen Totenkopf gekennzeichnet. Diese Teile sind *nicht* Gegenstand der Vorlesung und können getrost übersprungen werden, denn sie werden für das Verständnis der darauf folgenden Abschnitte nicht benötigt.

---

1. H. Haken und H. C. Wolf: *Atom- und Quantenphysik*, Springer (2000), *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer (2003); P. W. Atkins und R. S. Friedman: *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press (1996); H. Primas und U. Müller-Herold: *Elementare Quantenchemie*, Teubner (1990)

## 1 Quantenmechanische Grundbegriffe

Im Anfang dieses Jahrhunderts stieß man auf experimentelle Befunde, die sich mit der Newtonschen Mechanik und der Maxwell'schen Elektrodynamik nicht erklären ließen. Einer dieser Befunde war, daß ein Wasserstoffatom aus einem positiv geladenen Kern besteht, der von einem negativ geladenen Elektron umgeben ist. Ein solches Gebilde kann aber im Rahmen der klassischen Physik nicht stabil sein: Ein Elektron auf einer Kreis- oder Ellipsenbahn ist eine beschleunigte Ladung und sollte als solche elektromagnetische Strahlung aussenden. Es müßte dadurch Energie verlieren und sich auf Spiralbahnen zum Kern bewegen. 1913 postulierte Bohr – ad hoc und im Widerspruch zur klassischen Physik – daß es gewisse Elektronenbahnen gibt, die stabil sind und keine elektromagnetische Strahlung aussenden. Dieser theoretische Ansatz konnte zwar die Spektren gewisser Atome und Ionen erklären, scheiterte aber an der Erklärung des Phänomens der chemischen Bindung. Der Durchbruch kam erst mit der Entwicklung einer völlig neuen Mechanik, eben der Quantenmechanik. Sie wurde 1925 von Born, Heisenberg, Schrödinger, Pauli, Dirac und anderen entwickelt und tritt im mikroskopischen Bereich an die Stelle der alten Punktmechanik. Sie erweist sich bis auf den heutigen Tag als die womöglich einzige fundamental richtige Theorie der Physik: Bislang sind keine ernsthaften Widersprüche zwischen der Quantentheorie und der Erfahrung bekannt. (Gelegentlich aufgetretene Schwierigkeiten haben sich bisher stets als Fehlmeldungen entpuppt.)

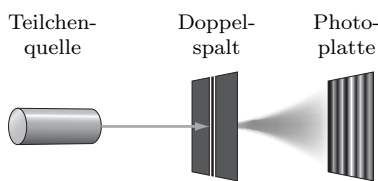


Abbildung 1: Beugung von Elektronen oder Atomkernen an einem schmalen Doppelspalt

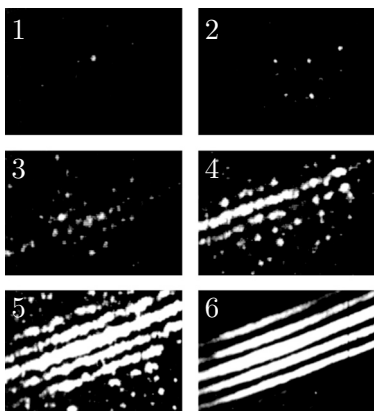


Abbildung 2: Allmähliche Entstehung (1–6) des Interferenzmusters auf der Photoplatte beim Experiment von Abb. 1.

### DIE WELLENFUNKTION

Sendet man einen Strahl von Elektronen oder Atomkernen durch einen hinreichend schmalen Doppelspalt auf eine Photoplatte (Abb. 1), so bekommt man Interferenzstreifen, wie man sie auch bei Licht beobachten kann: Elektronen und Kerne zeigen Verhaltensmuster, wie wir sie von Wellen her kennen. Die Entstehung eines solchen Interferenzmusters kann man nicht erklären, wenn man davon ausgeht, daß das Teilchen vor dem Aufprall an einem bestimmten Punkt lokalisiert ist. Offenbar wird erst beim Aufprall des Teilchens und der damit einhergehenden Erzeugung eines Punktes auf der photographischen Platte eine Lokalisierung erzwungen. Der Ort eines individuellen Aufpralls kann nicht vorausgesagt werden, nur seine Häufigkeitsverteilung bei oftmaliger Wiederholung des Experiments. (vgl. Abb. 2). Diese Häufigkeits-

verteilung ergibt sich aus dem Aufsummieren der Lichtblitze von Einzelexperimenten auf der photographischen Platte.

Tatsächlich wird der Zustand eines quantenmechanischen Teilchens – man spricht gelegentlich von einem **Quanton** – zur Zeit  $t$  eindeutig durch eine sogenannte **Wellenfunktion** oder **Zustandsfunktion**  $x \mapsto \Psi_t(x)$  charakterisiert. (Der Buchstabe  $\Psi$  wird „Psi“ ausgesprochen.) Diese Wellenfunktion ist eine *komplexwertige* Funktion der Ortskoordinate  $x$  (wir beschränken uns vorläufig auf eine einzige Raumdimension). Wird der Ort des Teilchens *gemessen*, etwa durch Aufprall auf die Photoplatte, wird es auf einen bestimmten Ort  $x_0$  lokalisiert.

Die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen *nach einer Ortsmessung* im Ortsbereich  $[x_0, x_0 + dx]$  (vgl. Abb. 3) vorgefunden wird, ist gegeben durch

$$|\Psi(x_0)|^2 dx = \Psi(x_0)^* \Psi(x_0) dx, \quad (1)$$

wobei  $\Psi(x_0)^*$  das Konjugiert-Komplexe von  $\Psi(x_0)$  bezeichnet. Aus der Tatsache, daß sich nach einer Messung das Teilchen mit Wahrscheinlichkeit 1 *irgendwo* befindet, folgt, daß jede Wellenfunktion die Bedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1 \quad (2)$$

erfüllen muß. Eine Wellenfunktion mit dieser Eigenschaft nennt man **normiert**.

Es sei hier noch angemerkt, daß die Wellenfunktionen  $x \mapsto \Psi(x)$  und  $x \mapsto c\Psi(x)$  mit  $|c| = 1$  (also z. B.  $c = i$  oder  $c = -1$ ) den gleichen physikalischen Zustand beschreiben.

Im dreidimensionalen Raum ist der Zustand des Teilchens charakterisiert durch eine vom Ortsvektor  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  abhängige Wellenfunktion  $\mathbf{r} \mapsto \Psi(\mathbf{r})$ . Die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen nach einer Ortsmessung innerhalb des am Ort  $\mathbf{r}_0$  angehefteten Volumenelements  $d^3\mathbf{r} := dx dy dz$  (Abb. 4) vorgefunden wird, ist gegeben durch

$$|\Psi(\mathbf{r}_0)|^2 d^3\mathbf{r} = \Psi(\mathbf{r}_0)^* \Psi(\mathbf{r}_0) d^3\mathbf{r}. \quad (3)$$

Es ist nicht ganz einfach, komplexwertige Funktionen graphisch darzustellen. Eine Möglichkeit ist die gleichzeitige Darstellung des

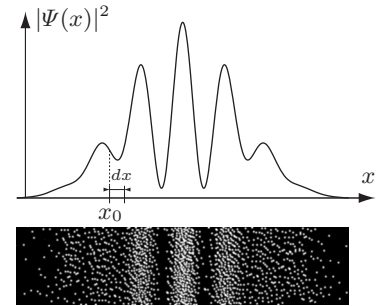


Abbildung 3: Zur Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion

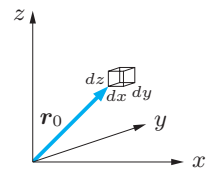


Abbildung 4: Volumenelement in drei Dimensionen

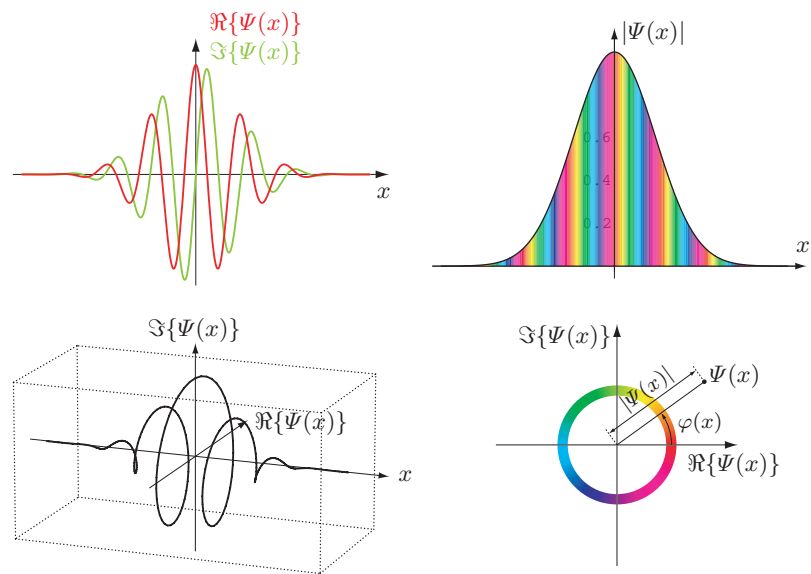


Abbildung 5: Graphische Darstellungsmöglichkeiten einer komplexwertigen Wellenfunktion

Real- und des Imaginärteils (Abb. 5 oben links). Hängt die Wellenfunktion nur von einer Ortsvariablen ab, besteht auch die Möglichkeit einer räumlichen Darstellung (Abb. 5 unten links). Besonders anschaulich ist eine kürzlich vorgeschlagene Darstellungsweise,<sup>2</sup> die von der Polardarstellung komplexer Zahlen ausgeht:

$$\Psi(x) = |\Psi(x)| e^{i\varphi(x)}.$$

Dabei wird der Absolutwert  $|\Psi(x)|$  auf traditionelle Weise als Funktion des Orts  $x$  dargestellt (Abb. 5 oben rechts), und die komplexe Phase  $\varphi(x)$  durch eine Farbskala (Abb. 5 unten rechts). Der Vorteil dieser Farbdarstellung liegt darin, daß man aus dem Graph unmittelbar die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens (im Falle einer Ortsmessung) ablesen kann, die ja dem Quadrat des aufgetragenen Absolutwerts  $|\Psi(x)|$  entspricht.

### LOKALISIERTE TEILCHEN

Unmittelbar nach dem Durchqueren des Doppelspalts hat ein Teilchen keinen klar definierten Ort; sonst könnte man die Entstehung eines Interferenzmusters nicht erklären. Man sagt, das Teilchen sei

<sup>2</sup> B. Thaller: *Visual Quantum Mechanics*, Springer (2000)

*delokalisiert*. Die Wellenfunktion des Teilchens könnte z. B. so aussehen wie auf Abb. 6 oben. Erst nach der Ortsmessung – etwa dem Aufprall auf der Photoplatte – ist das Teilchen scharf um eine Ortskoordinate  $x_0$ , den Meßwert, lokalisiert (Abb. 6 unten). Eine unmittelbare Wiederholung der Ortsmessung<sup>3</sup> ergäbe denselben Meßwert  $x_0$ .

Derartige gilt nicht nur für die Ortskoordinate, sondern gemäß einem zentralen quantenmechanischen Postulat für alle meßbaren Größen (sogenannten **Observablen**):

Wird eine Observable  $A$  gemessen, so befindet sich das System unmittelbar nach der Messung in einem Zustand, bei welchem diese Observable einen wohldefinierten Wert  $A_0$  hat. Dieser Wert  $A_0$  ist das Meßergebnis. Zustände, bei denen eine Observable  $A$  einen wohldefinierten Wert  $A_0$  hat, nennt man **Eigenzustände** von  $A$ ; den Wert  $A_0$  nennt man den zum Eigenzustand gehörigen **Eigenwert**.

Den Übergang eines beliebigen Zustands in einen Eigenzustand infolge einer Messung nennt man auch **Reduktion des Wellenpakets**.

Bei der Wellenfunktion von Abb. 6 unten ist das Teilchen immer noch ganz wenig um den Ort  $x_0$  delokalisiert. Für ein Teilchen in einem *Eigenzustand* des Ortes mit Eigenwert  $x_0$  muß die Wellenfunktion aber eine *unendlich* schmale Spitze am Ort  $x_0$  haben. Im Rahmen der klassischen Analysis gibt es keine solchen Funktionen; die Mathematiker haben aber Verallgemeinerungen des Funktionsbegriffs entwickelt, bei denen Gebilde wie z. B. die sogenannte **Diracsche Deltafunktion**, mit folgenden Eigenschaften,

$$\delta(x) \begin{cases} = 0 & \text{falls } x \neq 0, \\ \neq 0 & \text{falls } x = 0. \end{cases} \quad \text{mit} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1,$$

wohldefiniert sind. Solche verallgemeinerten Funktionen nennt man **Distributionen**. Die Funktion  $x \mapsto \delta(x - x_0)$  ist dann auch in der Tat die Wellenfunktion für einen Eigenzustand des Ortes mit Eigenwert  $x_0$ .

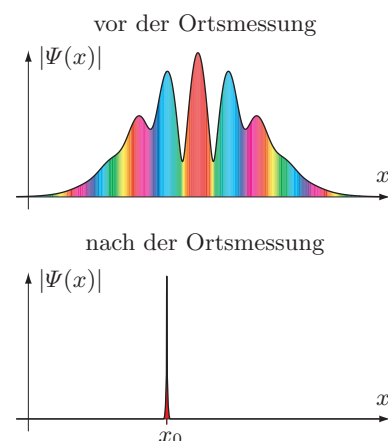


Abbildung 6: Wellenfunktion eines Teilchens vor und nach einer Ortsmessung

3. In der Praxis – z. B. beim Doppelspalt-Experiment – kann man eine Messung meistens nicht wiederholen. Die wiederholbaren Messungen, von denen hier die Rede ist, heißen *Messungen erster Art* und sind als Idealisierung experimentell durchführbarer Messungen zu verstehen.

## EIGENZUSTÄNDE DES IMPULSES

Den Impuls-Eigenzuständen entsprechen Wellen mit nur einer einzigen räumlichen Frequenz, sogenannte **Planwellen**. Hat man nur eine Ortskoordinate  $x$ , so hat die Wellenfunktion folgende Form:

$$\Psi(x) = a e^{ikx}; \quad (4)$$

hierbei ist die (im allgemeinen komplexe) Zahl  $a$  die Amplitude, und  $k$  bezeichnet das räumliche Analogon der Kreisfrequenz; es gilt  $k = 2\pi/\lambda$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge ist.



Bei zwei oder drei Ortskoordinaten ist die Wellenfunktion gegeben durch  $\Psi(\mathbf{r}) = a e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , wobei  $\mathbf{k}$  den sogenannten **Wellenvektor** bezeichnet; der Punkt steht für das übliche Skalarprodukt von Vektoren.

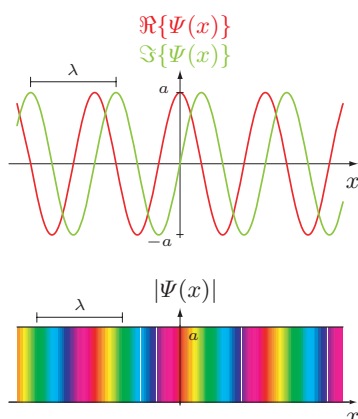


Abbildung 7: Graphische Darstellungen der komplexen eindimensionalen Planwelle  $\Psi(x) = a e^{ikx}$  mit reellem  $a$

**Pro memoria: Charakteristische Größen für Wellen.** Die charakteristischen Größen für den zeitlichen Verlauf einer Welle sind die *Periode*  $\tau$ , die *Frequenz*  $\nu = 1/\tau$  und die *Kreisfrequenz*  $\omega = 2\pi\nu$ . Analog dazu sind die charakteristischen Größen für die räumliche Gestalt einer Welle die *Wellenlänge*  $\lambda$ , die sogenannte *Wellenzahl*  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  und die „Kreiswellenzahl“  $k = 2\pi\tilde{\nu}$ . Die zeitlichen und räumlichen Größen sind verknüpft über die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $c$  der Welle; es gilt  $\lambda = c\tau$  bzw.  $\tilde{\nu} = \nu/c$ . (Man beachte, daß wir uns bei der quantenmechanischen Wellenfunktion vorerst nur für eine „Momentaufnahme“ interessieren; die Evolution in der Zeit wird Gegenstand von Abschnitt 2 sein.)

Ist  $a$  reell, so kann man  $\Psi(x)$  folgendermaßen in einen Real- und einen Imaginärteil aufteilen (vgl. Abb. 7):

$$\Psi(x) = \underbrace{a \cos kx}_{\text{Realteil}} + i \underbrace{a \sin kx}_{\text{Imaginärteil}}, \quad (5)$$

Der Eigenwert des Impulses  $p$  und die Größe  $k$  sind verknüpft über die sogenannte **de-Broglie-Beziehung**:

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda}. \quad (6)$$

Das Symbol  $\hbar$  ist eine Kurzschreibweise für  $h/2\pi$ , wobei  $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$  Js das berühmte **Plancksche Wirkungsquantum** ist.

**Warnung: Impuls-Eigenzustände sind nicht normierbar.** Für einen Impuls-Eigenzustand gilt an jedem Ort  $|\Psi(x)|^2 = |a|^2$ , so daß das in Bedingung (2) vorkommende Integral unendlich ist für  $a \neq 0$ . Das Teilchen in einem Impuls-Eigenzustand kann nach einer Ortsmessung mit gleicher Wahrscheinlichkeit in *jedem beliebigen* Punkt vorgefunden werden.