2 Die Grenzen der klassischen Physik

2.1 Dualismus Welle-Teilchen

Elektromagnetische Strahlung (z. B. Licht) besitzt wellen- und teilchenähnliche Eigenschaften. Die Wellennatur des Lichts ist seit 1650 (C. Huygens) bekannt und kann u. a. durch die Beugung des Lichts am Spalt demonstriert werden. Eine ankommende Welle mit der Wellenlänge λ trifft auf einen Spalt, dessen Öffnung kleiner als die Wellenlänge ist. Die Welle breitet sich hinter der Wand wellenförmig in alle Richtungen aus und dringt somit in den Schattenbereich ein (Abb. 2.1; s. auch Beugung am Spalt.gif, verfügbar über die Produktseite zum Buch auf springer.com).

Bei einem einfallenden Teilchenstrahl hingegen passieren nur die Teilchen die Wand, die genau auf den Spalt treffen, ohne den Schattenbereich zu berühren.

Die Beugung von Elektronen an einem Kristall führte zu der Ansicht, dass Materie Welleneigenschaften besitzt. Beugung ist eine für Wellen charakteristische Eigenschaft, nicht für Teilchen; sie beruht auf der Interferenz von Wellenmaxima und -minima verschiedener Wellen. Je nachdem, ob die Interferenz konstruktiv oder destruktiv ist, entstehen Regionen erhöhter oder verringerter Intensität.

Zum Ausprobieren

Werfen Sie einen Stein ins Wasser (See, Teich, Fluss) und schätzen Sie die Wellenlänge λ der vom Stein ausgehenden Welle (Abstand zweier benachbarter Wellenberge). Bauen Sie ein Hindernis mit zwei Stangen und einer Öffnung, die kleiner als die Wellenlänge ist (ähnlich wie Abb. 2.1). Werfen Sie einen weiteren Stein ins Wasser und beobachten Sie, wie sich die Welle vor und hinter dem Hindernis ausbreitet (s. Beugung am Spalt_Wasserwelle.jpg, verfügbar über die Produktseite zum Buch auf springer.com).

M.D. Lechner, *Einführung in die Quantenchemie*,
DOI 10.1007/978-3-662-49883-5_2

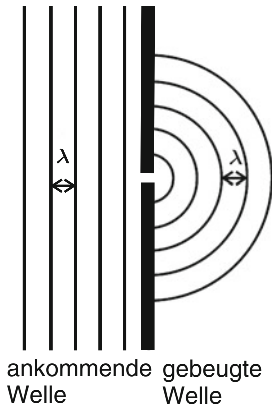

Abb. 2.1 Beugung am Spalt

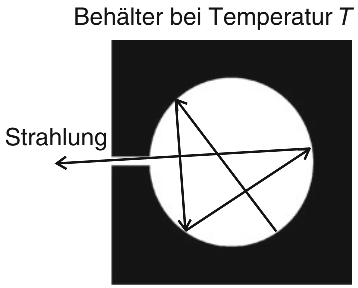

Abb. 2.2 Schwarzer Körper

Aus der Untersuchung der Strahlung des schwarzen Körpers (Abb. 2.2) kam Max Planck zu dem Schluss, dass die Energie der vom schwarzen Körper ausgehenden Strahlung auf diskrete Werte beschränkt ist und nicht beliebig variiert werden kann. Ein schwarzer Strahler emittiert Photonen bei der Temperatur T von seiner inneren kugelförmigen Oberfläche. Die Photonen werden im Inneren des Körpers mehrfach reflektiert, bevor sie aus einer schmalen Öffnung austreten, und stehen daher im Gleichgewicht bei der Temperatur T. Das Maximum der abgestrahlten Energie verschiebt sich bei höheren Temperaturen zu kleineren Wellenlängen [1–2].

Die Erklärung der Strahlung schwarzer Körper gelang M. Planck durch die Annahme von diskreten Energiewerten. Diese Beschränkung der Energie auf diskrete Werte wird als Quantelung oder Quantisierung der Energie bezeichnet. Ein Oszillator der Frequenz ν kann nur ganzzahlige Vielfache des Quantums $h\nu$ annehmen: $E = nh\nu$ mit $n = 0, 1, 2, \ldots$ (h = Planck'sches Wirkungsquantum). Die

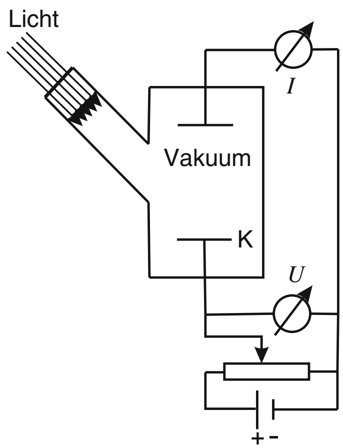

Abb. 2.3 Lichtelektrischer Effekt

Teilchen der elektromagnetischen Strahlung nennen wir Photonen. Über die Theorie der Strahlung schwarzer Körper informiere man sich bei Bedarf in den angegebenen Lehrbüchern ([1–3] für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel nicht notwendig).

Ein weiterer Beweis für den Teilchencharakter der elektromagnetischen Strahlung ist der licht- oder fotoelektrische Effekt (Abb. 2.3). Hierbei setzt einfallendes Licht auf eine Metallelektrode K (Kathode) Elektronen frei, deren kinetische Energie $(1/2)mv^2$ durch Messung der Gegenspannung U_0 gemessen werden kann: $(1/2)mv^2 = eU_0$. Die Spannung U_0 ist unabhängig von der Intensität des einfallenden monochromatischen Lichts; sie ist abhängig von der Frequenz ν des einfallenden Lichts: $eU_0 = h\nu - h\nu_g$ oder $h\nu = eU_0 + h\nu_g$. ν_g ist die Grenzfrequenz, bei der keine Elektronen emittiert werden. Diese Beziehung bezeichnet man als Einstein'sches Frequenzgesetz.

Beispiel

Berechnen Sie die Anzahl der Photonen, die eine gelbe 1 W-Lampe und eine gelbe 100 W-Lampe in 1 s emittiert; die Wellenlänge des gelben Lichts beträgt λ = 560 nm.

Die Energie eines Photons ist $E_P = h\nu = hc/\lambda$, die Leistung der Lampe ist $P = E_L/t$ = 1 W = 1 J/s und P = 100 W = 100 J/s. In 1 s beträgt die ausgestrahlte Energie der Lampe E_L = 1 J und E_L = 100 J. Die Zahl der emittierten Photonen beträgt daher

$N_{1W} = E_L/E_P = 1 \cdot 560 \cdot 10^{-9}/(6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 2{,}998 \cdot 10^8) = 2{,}82 \cdot 10^{18}$ Photonen und

$N_{100\mathrm{W}} = E_\mathrm{L}/E_\mathrm{P} = 100 \cdot 560 \cdot 10^{-9}/(6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 2{,}998 \cdot 10^8) = 2{,}82 \cdot 10^{20}$ Photonen.

(Zu den Größen und Konstanten vgl. Anhang II oder Groessen_Konstanten.pdf, verfügbar über die Produktseite zum Buch auf springer.com.)

2.2 De Broglie-Wellenlänge

In der Welt der Atome verschmelzen die Konzepte „Teilchen" und „Wellen": Teilchen besitzen Eigenschaften von Wellen und Wellen besitzen Eigenschaften von Teilchen. Diese Eigenschaft nennt man Welle-Teilchen-Dualismus (vgl. Abschn. 2.1). De Broglie schlug zur Vereinigung dieser Eigenschaften vor, dass Photonen und Elektronen zwei grundlegende Gleichungen erfüllen müssen: $E = h\nu$ und $E = mc^2$. Die Gleichung $E = h\nu$ beruht auf dem Planck'schen Strahlungsgesetz; N Oszillatoren mit der Grundfrequenz ν nehmen Energie nur in Beträgen $E = h\nu$ auf; erlaubt sind $0, h\nu, 2h\nu, \ldots, nh\nu$. Photonen besitzen eine Masse; sie werden z. B. von schwarzen Löchern aufgrund der Massenanziehung eingesaugt. $E = mc^2$ ist das Einstein'sche Gesetz über den Zusammenhang zwischen Energie und Masse der Materie. Die Verbindung dieser beiden Gleichungen ergibt: $h\nu = mc^2$.

Aus der Wellenbewegung des Lichts folgt die Gleichung (Abb. 3.2): $c = \lambda/T = \lambda\nu$ mit der Lichtgeschwindigkeit c, der Wellenlänge des Lichts λ, der Schwingungsdauer T (Periode, Zeit zwischen dem Durchlaufen zweier benachbarter Wellenmaxima) und der Frequenz ν. Daraus ergibt sich $\lambda = c/\nu = c\,h/(mc^2) = h/(mc)$.

Eine ähnliche Gleichung muss die Wellenlänge der Materiewelle mit dem Impuls $p = m\,\upsilon$ bestimmen (de Broglie-Wellenlänge)

$$\lambda = h/(m\,\upsilon) = h/p. \tag{2.1}$$

Die de Broglie-Gleichung stellt eine grundlegende Beziehung zwischen dem Impuls eines Elektrons, wenn wir es als Teilchen betrachten, und der Wellenlänge desselben Elektrons dar, wenn wir es als Welle betrachten.

Beispiel

Berechnen Sie die Geschwindigkeit und die Wellenlänge eines Elektrons, das aus der Ruhe mit Potenzialdifferenzen ΔU = 0,1 kV, 1 kV, 10 kV und 100 kV beschleunigt wird und vergleichen Sie diese mit der Wellenlänge von sichtbarem Licht.

Die elektrische Energie des Elektrons $E_{\mathrm{el}} = \Delta U\,e$ ist gleich der kinetischen Energie des Elektrons $E_{\mathrm{kin}} = (1/2)m_\mathrm{e}\upsilon_\mathrm{e}^2$. Das ergibt $\Delta U\,e = (1/2)m_\mathrm{e}\upsilon_\mathrm{e}^2$ und für die Geschwindigkeit des Elektrons $\upsilon_\mathrm{e} = (2\Delta U e/m_\mathrm{e})^{1/2}$. Für die Wellenlänge ergibt sich aus Gl. 2.1 $\lambda = h/(m_\mathrm{e}\upsilon_\mathrm{e})$. Damit erhält man:

$$\Delta U = 0,1\ \mathrm{kV}: \quad \upsilon_e = (2 \cdot 0{,}1 \cdot 10^3 \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19}/9{,}11 \cdot 10^{-31})^{1/2} = \mathbf{5{,}9 \cdot 10^6\ m/s},$$
$$\lambda = 6{,}63 \cdot 10^{-34}/(9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 5{,}9 \cdot 10^6) = \mathbf{1{,}23 \cdot 10^{-10}\ m} = \mathbf{123\ pm},$$
$$\Delta U = 1\ \mathrm{kV}: \quad \upsilon_e = (2 \cdot 1 \cdot 10^3 \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19}/9{,}11 \cdot 10^{-31})^{1/2} = \mathbf{1{,}88 \cdot 10^7\ m/s},$$
$$\lambda = 6{,}63 \cdot 10^{-34}/(9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 1{,}88 \cdot 10^7) = \mathbf{3{,}87 \cdot 10^{-11}\ m} = \mathbf{38{,}7\ pm},$$
$$\Delta U = 10\ \mathrm{kV}: \quad \upsilon_e = (2 \cdot 10 \cdot 10^3 \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19}/9{,}11 \cdot 10^{-31})^{1/2}$$
$$= \mathbf{5{,}9 \cdot 10^7\ m/s}\ (\approx 1/5 \text{ der Lichtgeschwindigkeit}),$$
$$\lambda = 6{,}63 \cdot 10^{-34}/(9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 5{,}9 \cdot 10^7) = 1{,}23 \cdot \mathbf{10^{-11}\ m} = \mathbf{12{,}3\ pm},$$
$$\Delta U = 100\ \mathrm{kV}: \quad \upsilon_e = (2 \cdot 100 \cdot 10^3 \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19}/9{,}11 \cdot 10^{-31})^{1/2}$$
$$= \mathbf{1{,}88 \cdot 10^8\ m/s}\ (\approx 2/3 \text{ der Lichtgeschwindigkeit}),$$
$$\lambda = 6{,}63 \cdot 10^{-34}/(9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 1{,}88 \cdot 10^8) = \mathbf{3{,}87 \cdot 10^{-12}\ m} = \mathbf{3{,}87\ pm}.$$

Grünes Licht hat eine Wellenlänge von 548 nm = **548 · 10**$^{\mathbf{-9}}$ **m = 548.000 pm** (1 pm = 10^{-12} m). Besonders bei höheren Potenzialdifferenzen erreichen die Elektronen fast Lichtgeschwindigkeit. Das ist bedeutsam für die zeitabhängige Schrödingergleichung.

(Zu den Größen und Konstanten vgl. Anhang II oder Groessen_Konstanten.pdf, verfügbar über die Produktseite zum Buch auf springer.com.)

2.3 Heisenberg'sche Unschärferelation

Gewöhnliche Objekte haben eine verschwindend kleine de Broglie-Wellenlänge. In der atomaren Welt ist die Größe $\lambda = h/(m\upsilon)$ nicht mehr so klein, dass man sie vernachlässigen könnte. Elektronen werden z. B. an Kristallen und Molekülen gebeugt. In der klassischen Mechanik lassen sich Ort und Impuls eines Teilchens gleichzeitig genau bestimmen. Wie verhält es sich aber bei einem Teilchen, das zu gleicher Zeit Wellencharakter besitzt? Dazu müssen wir zunächst die Messmethoden im atomaren Bereich diskutieren.

Abb. 2.4 erläutert die Unschärferelation durch Beugung eines Teilchens am Spalt. Wir betrachten ein Teilchen der Masse m, das sich in x-Richtung mit der Geschwindigkeit υ bewegt. Der Impuls p der Teilchen im auftreffenden Strahl liegt in der x-Richtung. Die y-Komponente seines Impulses $p = m\upsilon$ ist hier gleich null (p_y = 0). Wir versuchen jetzt, den Impulswert für y an einem Punkt x_0 zu messen, indem wir einen Spalt mit der Breite Δy in die Teilchenbahn setzen. Teilchen mit

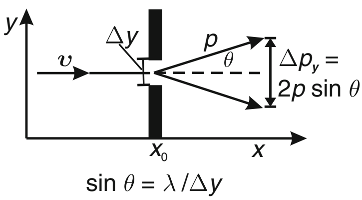

Abb. 2.4 Skizze zur Unschärferelation

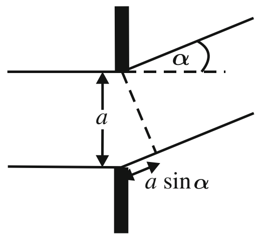

Abb. 2.5 Beugung am Spalt, Beugungsbedingung

einem Impuls p haben eine de Broglie-Wellenlänge $\lambda = h/(m\upsilon)$; am Spalt tritt also Beugung auf. Das Beugungsbild können wir auf einem Schirm hinter dem Spalt betrachten. Durch die Beugung am Spalt haben die Teilchen hinter dem Spalt einen Impuls p mit Komponenten in x- und y-Richtung.

Beugung am Spalt

Die Beugungsbedingung für die Beugung am Spalt ist (Abb. 2.5): $a \sin \alpha = n\lambda$ (mit der Spaltbreite a, dem Winkel Spalt – gebeugter Strahl α, und der ganzen Zahl n).

Für $n = 1$ (1. Beugungsordnung) gilt für unseren Fall (Abb. 2.4): $\Delta y \sin\theta = \lambda$. Wegen der Beugung am Spalt kann die neue Richtung des Impulses nicht genauer als mit einer Winkelunsicherheit von $\pm\Delta\theta$ angegeben werden; aus Abb. 2.4 ergibt sich die folgende Beziehung: $\Delta p_y = 2p\sin\theta = 2p\lambda/\Delta y$. Für das Produkt aus der Unbestimmtheit in der y-Koordinate Δy und der Unbestimmtheit im zugehörigen Impuls Δp_y gilt daher: $\Delta y \cdot \Delta p_y \approx 2p\lambda = 2m\upsilon h/(m\upsilon) = 2h$. Eine genauere Abschätzung ergibt:

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq h/(4\pi) = \hbar/2. \tag{2.2}$$

Aus Gl. 2.2 folgt

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2. \tag{2.3}$$

Es ist daher unmöglich, Ort und Impuls und Zeit und Energie eines Teilchens genau zu bestimmen. Gl. 2.3 erlaubt es, die Unschärfe von Spektrallinien zu bestimmen.

Beispiel 1

Die Geschwindigkeit sei mit einer Ungenauigkeit von ±2 % = 4/100 = 0,04 behaftet. Nach Gl. 2.2 gilt $\Delta y \cdot \Delta \upsilon_y \geq \hbar/(2m)$. Vergleichen Sie die Unschärfe des Ortes für

1. ein Auto mit einer Masse von 1000 kg und einer Geschwindigkeit von 150 km/h = 150 · 10^3/3600 (m/h)/(s/h) = 41,6 m/s.

$$\Delta \upsilon_{\mathrm{Auto}} = 0{,}04 \cdot \upsilon_{\mathrm{Auto}} = 0{,}04 \cdot 41{,}6\,\mathrm{m/s} = 1{,}66\,\mathrm{m/s},$$

$$\Delta y_{\mathrm{Auto}} \geq \hbar/(2m\,\Delta \upsilon_{\mathrm{Auto}}) = \frac{1{,}055 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 1000 \cdot 1{,}66} \frac{\mathrm{J\ s}}{\mathrm{kg\ (m/s)}} = \mathbf{3{,}2 \cdot 10^{-38}\,m}.$$

2. eine Gewehrkugel mit einer Masse von 1,0 g und einer Geschwindigkeit von 800 m/s,

$$\Delta \upsilon_{\mathrm{GK}} = 0{,}04 \cdot \upsilon_{\mathrm{GK}} = 0{,}04 \cdot 800\,\mathrm{m/s} = 32{,}0\,\mathrm{m/s},$$

$$\Delta y_{\mathrm{GK}} \geq \frac{1{,}055 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 32{,}0} \frac{\mathrm{J\ s}}{\mathrm{kg\ (m/s)}} = \mathbf{1{,}6 \cdot 10^{-35}\,m}.$$

3. ein Elektron, das durch eine Beschleunigungsspannung von U = 1 kV beschleunigt wird. Es gilt $(1/2)m_{\mathrm{e}}\upsilon_{\mathrm{e}}^2 = \mathrm{e}U$.

$$\upsilon_{\mathrm{e}} = \sqrt{2eU/m_{\mathrm{e}}} = \sqrt{2 \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19} \cdot 1000/9{,}11 \cdot 10^{-31}} = 1{,}88 \cdot 10^7\,\mathrm{m/s},$$

$$\Delta \upsilon_{\mathrm{e}} = 0{,}04 \cdot \upsilon_{\mathrm{e}} = 0{,}04 \cdot 1{,}88 \cdot 10^7\mathrm{m/s} = 7{,}5 \cdot 10^5\,\mathrm{m/s},$$

$$\Delta y_{\mathrm{e}} \geq \frac{1{,}055 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 7{,}5 \cdot 10^5} \frac{\mathrm{J\ s}}{\mathrm{kg\ (m/s)}} = \mathbf{0{,}77 \cdot 10^{-10}\,m} = \mathbf{77\,pm}.$$

4. ein Proton mit einer Masse von m_{p} = 1,673 · 10^{-27} kg und einer Geschwindigkeit von 1,88 · 10^7 m/s.

$$\Delta \upsilon_{\mathrm{p}} = 0{,}04 \cdot \upsilon_{\mathrm{p}} = 0{,}04 \cdot 1{,}88 \cdot 10^7\,\mathrm{m/s} = 7{,}5 \cdot 10^5\,\mathrm{m/s},$$

$$\Delta y_{\mathrm{p}} \geq \frac{1{,}055 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 1{,}673 \cdot 10^{-27} \cdot 7{,}5 \cdot 10^5} \frac{\mathrm{J\ s}}{\mathrm{kg\ (m/s)}} = \mathbf{4{,}20 \cdot 10^{-14}\,m} = \mathbf{0{,}042\ pm}.$$

Die Unschärfe des Ortes Δy_{e} des Elektrons ist um den Faktor ca. 10^{28} größer als die des Autos und um den Faktor ca. 10^{25} größer als die der Gewehrkugel. Beim Auto und der Gewehrkugel ist sie unmessbar klein und beim Elektron und beim Proton liegt sie in atomarer Größenordnung und ist daher nicht zu vernachlässigen. Für die Beispiele 1. bis 4. gilt $\frac{\mathrm{J\ s}}{\mathrm{kg\ (m/s)}} = \frac{\mathrm{N\ m\ s}}{\mathrm{kg\ (m/s)}} = \frac{\mathrm{kg\ m\ m\ s}}{\mathrm{s\ s\ kg\ (m/s)}} = \mathrm{m}$.

Beispiel 2

Nach dem Bohr'schen Atommodell ist der kleinste Durchmesser und damit auch die minimale Ortsunschärfe für ein Elektron, das sich um ein Wasserstoffatom bewegt $2 \cdot r_0 = 105{,}8$ pm $= 1{,}058 \cdot 10^{-10}$ m. Die minimale Unschärfe der Geschwindigkeit des Elektrons ist

$$\Delta \upsilon_{\mathrm{e}} \geq \hbar/(2m\,\Delta y_{\mathrm{e}}) = \frac{1{,}055 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31} \cdot 1{,}058 \cdot 10^{-10}} \frac{\mathrm{J\ s}}{\mathrm{kg\ m}} = 3{,}2 \cdot 10^3\ \mathrm{m/s}$$
$$= \mathbf{547\,km/s}.$$

Die absolute Geschwindigkeit des Elektrons unter diesen Bedingungen ist $\upsilon = 2{,}2 \cdot 10^7$ m/s $= 22.000$ km/s (Abschn. 3.12).

(Zu den Größen und Konstanten vgl. Anhang II oder Groessen_Konstanten.pdf, verfügbar über die Produktseite zum Buch auf springer.com.)

http://www.springer.com/978-3-662-49882-8

Einführung in die Quantenchemie
Aufbau der Atome und Moleküle, Spektroskopie
Lechner, M.D.
2017, VIII, 125 S. 71 Abb., Softcover
ISBN: 978-3-662-49882-8