

# Einführung in die Quantenmechanik (PC I: WS, 3. Sem. BSc)

October 12, 2010



*Title Page*



*Page 1 of 12*

*Go Back*

*Full Screen*

*Close*

*Quit*

# 1. Übersicht

## Physikalische Chemie I (Teilvorlesung Jaquet) (vormals PCTC I)

Die Vorlesung PC I wird in Anlehnung an die Bücher von Atkins (Physikalische Chemie: Kap: Quantentheorie: Grundlagen, Quantentheorie: Methoden und Anwendungen, Aufbau der Atome und Atomspektren ) und Engel & Reid (Physikalische Chemie: Kap. 12-18,20-22) gehalten.

Es geht um die Beziehung (den Zusammenhang) zwischen mikroskopischen (Kerne, Elektronen) und makroskopischen Objekten.

Klassische Mechanik vs. Quantenmechanik (Atome, Moleküle, Festkörper(Gas, flüssig,fest))



*Title Page*



*Page 2 of 12*

*Go Back*

*Full Screen*

*Close*

*Quit*

## 2. Mathematische Grundkenntnisse

### 2.1. Vektoren

### 2.2. Skalar-Produkte

### 2.3. Operatoren

### 2.4. Darstellungen

### 2.5. Atomare Einheiten

Es gibt vier elektro-mechanische Einheiten: 1 m, 1 kg, 1 s, 1 C.

In dem man natürliche Konstanten in einem grundlegenden Naturgesetz  $\equiv 1$  setzt, werden die bekannten Einheiten durch Produkte der übriggebliebenen Einheiten ersetzt.

Theoretiker benutzen:  $4\pi\epsilon_0 = h/2\pi = m_e = e = 1$  au .

SI-Einheiten verschwinden. Jede atomare Einheit ist  $1 \text{ au} = 1$  .

Viele Gleichungen werden dadurch einfacher: Dimensionsüberprüfungen sind dann aber nicht mehr möglich.

Längen:  $1 \text{ au} = 1 \text{ Bohr} = 1 a_0 = 4\pi\epsilon_0 h^2 / m_e e^2 = 52.9 \text{ pm} \approx 1/2 \text{ Angstrom} (\text{Å})$   
(O - H  $\approx 2 \text{ Bohr}$  , C - C  $\approx 3 \text{ Bohr}$ )

Masse:  $1 \text{ au} = 1 m_e = 0.911 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$

1 chemische M.E. = 1823 au

Wasserstoff:  $1.008 \text{ M.E.} \sim 1837 \text{ au} = (1836 + 1) \text{ au}$  ;  $\mu(\text{C-C}) \approx 11000 \text{ au}$

Zeit:  $1 \text{ au} = \text{Zeit eines "klassischen" Elektrons, sich um } 1 \text{ rad (Winkel) im "Bohr-Orbit" zu bewegen} = 0.0242 \text{ fs} \approx 1/40 \text{ fs}$

Geschwindigkeit:  $1 \text{ au} = \alpha \cdot c = c/137 = 2188 \text{ km/s}$  (Größenordnung von elektronischem  $v$  ist  $Z$ )



Title Page



Page 3 of 12

Go Back

Full Screen

Close

Quit

Drehimpuls:  $1 \text{ au} = 1 \hbar = h/2\pi = 10.55 \cdot 10^{-35} \text{ Js}$

Ladung:  $1 \text{ au} = 1 e = 1 F / N_A = 16 \cdot 10^{-20} C$

Dielektrizitätskonstante:  $1 \text{ au} = 4\pi\epsilon_o$

Energie:  $1 \text{ au} = 1 \text{ Hartree } (E_h) = 2 \cdot \text{IP(H)} = 27.2117 \text{ eV}$

$1 \text{ eV} = 16 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 96.5 \text{ kJ/mol} \sim 8065 \text{ cm}^{-1} \sim 11605 \text{ K}$

Größenordnung einer chemischen Bindungsenergie: 1-10 eV

Größenordnung eines Vibrations-Quants:  $\approx 10 \text{ kJ/mol}$

Dipolmoment:  $1 \text{ au} = 1 e \text{ Bohr} = 2.54 \text{ Debye} = 8.5 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ ; typische Größenordnung bis einige Debye

Kraftkonstante:  $1 \text{ au} = 15.57 \text{ N/cm}$  (typische Größenordnung: 1 - 10 N/cm)

(siehe Deckelinnenseite von Atkins oder einem anderen Buch der Physikalischen Chemie: behalten Sie in Erinnerung 2-3 Ziffern ! )



[Title Page](#)



*Page 4 of 12*

*Go Back*

*Full Screen*

*Close*

*Quit*

### 3. Grundkenntnisse in Quantenmechanik

Struktur "mechanischer" Theorien

- kleine Masse und kleine Geschwindigkeit: QM (Quantenmechanik: Bohr et al.),  $c \rightarrow \infty$ , Verwendung von  $h$
- kleine Masse und große Geschwindigkeit: RQM (Relativistische Quantenmechanik: Dirac et al.), Verwendung von  $c$ , Verwendung von  $h$
- große Masse und kleine Geschwindigkeit: KM (Klassische Mechanik: Newton et al.),  $h \rightarrow 0$ ,  $c \rightarrow \infty$
- große Masse und große Geschwindigkeit: RM (Relativistische Mechanik: Newton et al.), Verwendung von  $c$ ,  $h \rightarrow 0$

$h = 6.6 \cdot 10^{-34}$  Js, Plancksche Konstante

$c = 3 \cdot 10^8$  m/s, Lichtgeschwindigkeit

Chemie:

Elektronen ( $e^-$ ), Kerne, Atome, Moleküle:  $m$  klein  $\Rightarrow$  QM

innere  $e^-$  bei schweren Atomen:  $v \approx c \Rightarrow$  RQM

Atome, Moleküle: mit klassischer Mechanik NICHT (!) erklärbar



Title Page



Page 5 of 12

Go Back

Full Screen

Close

Quit

### 3.1. Fehler der klassischen Physik/Mechanik

Deutungsschwierigkeiten mit Hilfe klassischer Mechanik bei:

Strahlung, Hohlraumstrahlung, schwarzer Körper (Planck)

Innere Energie eines Festkörpers, Wärmekapazität

Photoelektrischer Effekt (Einstein)

Wellennatur der Materie (Davisson-Germer, deBroglie)

Spektren von Atomen und Molekülen

daraus folgt:

- 1) Energiepäckchen  $h\nu$
- 2) Teilchen haben feste (fixierte) "Energiebeitrags" -Möglichkeiten
- 3) Energieleiter, Gesamtenergie ergibt sich aus der Summe der Teilenergien (z.B. maximal 2 Elektronen besetzen ein bestimmtes Energieniveau)



[Title Page](#)



[Page 6 of 12](#)

[Go Back](#)

[Full Screen](#)

[Close](#)

[Quit](#)

### 3.2. Quantenmechanische Prinzipien

### 3.3. Klassischer Hamilton-Operator

### 3.4. Heisenbersche Unschärfe-Beziehung

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \hbar/2$$

### 3.5. Axiomatische QM

### 3.6. Schrödinger-Gl.: zeitabhängig und zeitunabhängig

Unterschied: Teilchen  $\leftrightarrow$  Welle nicht eindeutig

Teilchen:  $x, p$  (Ort, Impuls)

Welle:  $\Psi(x)$  (Wellenfunktion)

QM: Entwicklung neuer Konzepte und neuer Formulierungen

Klassische Mechanik (KM): Trajektorien (Kausalität)

Quantenmechanik (QM): Wellenfunktion (Wahrscheinlichkeitsinterpretation)



[Title Page](#)



[Page 7 of 12](#)

[Go Back](#)

[Full Screen](#)

[Close](#)

[Quit](#)

### 3.7. Zusammenfassung klassischer und Quantenphysik

Lernziele zu "Die Quantentheorie: Grundlagen"

- (0) Wiederholung der Grundideen der klassischen Mechanik (Wellenmechanik)
- (1) Die Strahlung eines schwarzen Körpers und ihre Erklärung durch die Plancksche Hypothese der Energiequantelung
- (2) Der Temperaturverlauf der Wärmekapazitäten fester Körper bei tiefen Temperaturen steht im Widerspruch zur klassischen Physik; Die Lösung dieses Problems durch die Quantentheorie
- (3) Der photoelektrische Effekt und seine quantentheoretische Erklärung mit Hilfe der Photonen
- (4) Der Compton-Effekt, Elektronenbeugung und die quantentheoretische Erklärung
- (5) Die Wellennatur der Materie und die de-Broglie Beziehung
- (6) Die Spektren der Atome und Moleküle und die Quantelung
- (7) Die Schrödingergleichung für die Energie
- (8) Die Lösungen der Schrödingergleichung für ein freies Teilchen und die de-Broglie Beziehung
- (9) Die Krümmung der Wellenfunktion und die kinetische Energie eines Teilchens
- (10) Die Bornsche Interpretation der Wellenfunktion
- (11) Die Normierungs-Bedingung und die Normierung einer Wellenfunktion
- (12) Die Bedingungen für erlaubte Wellenfunktionen und das Zustandekommen der Quantelung
- (13) Die Begriffe Operator, Eigenwert-Gleichung, Eigenwert und Eigenfunktion
- (14) Der Zusammenhang zwischen Operatoren und Observablen
- (15) Der Operator des Impulses und der Ort eines Teilchens
- (16) Die Wellenfunktion eines Teilchens mit definiertem Impuls
- (17) Die Überlagerung von Wellenfunktionen



[Title Page](#)



[Page 8 of 12](#)

[Go Back](#)

[Full Screen](#)

[Close](#)

[Quit](#)

(18) Der Erwartungswert und seine Berechnung aus einer gegebenen Wellenfunktion

(19) Die Unschärfe-Relation als Folge der Überlagerung von Wellenfunktionen

(20) Der Begriff der komplementären Observablen



*Title Page*



*Page 9 of 12*

*Go Back*

*Full Screen*

*Close*

*Quit*

## 4. Einfache Anwendungen

### 4.1. Lineare Bewegung und Tunnelprozess

### 4.2. Elektron im ein- und mehrdimensionalen Kasten

Stichpunkte:  $\pi$ -Systeme, Cyanine, Entartung

### 4.3. Harmonische Schwingungen und reduzierte Masse

### 4.4. Rotation in zwei und drei Dimensionen

Stichpunkte: Kugelflächenfunktionen

### 4.5. Drehimpuls, Spin, Kopplung



*Title Page*



*Page 10 of 12*

*Go Back*

*Full Screen*

*Close*

*Quit*

## 5. Atome

- 5.1. Wasserstoff-Atom, Separation der Variablen
- 5.2. Orbitale in abgeschirmten Coulomb-Potentialen
- 5.3. Das unabhängige Teilchen-Modell, Orbital-Approximation
- 5.4. Symmetrie im System, Symmetrie von Zustandsfunktionen
- 5.5. Das abstrakte Pauli-Prinzip
- 5.6. Pauli-Prinzip in der Orbital-Approx., Erwartungswerte von orthogonalen Funktionen
- 5.7. Aufbau-Prinzip, Hund'sche Regel
- 5.8. Gyromagnetisches Verhältnis
- 5.9. Relativität in der Chemie



*Title Page*



*Page 11 of 12*

*Go Back*

*Full Screen*

*Close*

*Quit*

Zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = \hat{H}\Psi$$

Zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad \hat{H} \neq f(t)$$

Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

DGL 2. Ordnung (2 Randbedingungen)

START:

Klassische Mechanik (Teilchen-Mechanik): Teilchen = Elementarteilchen

ERWEITERUNG:

Wellen-Mechanik, Quanten-Mechanik, Matrizen-Mechanik



[Title Page](#)



Page 12 of 12

[Go Back](#)

[Full Screen](#)

[Close](#)

[Quit](#)