TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

Irene Burghardt (burghardt@chemie.uni-frankfurt.de)

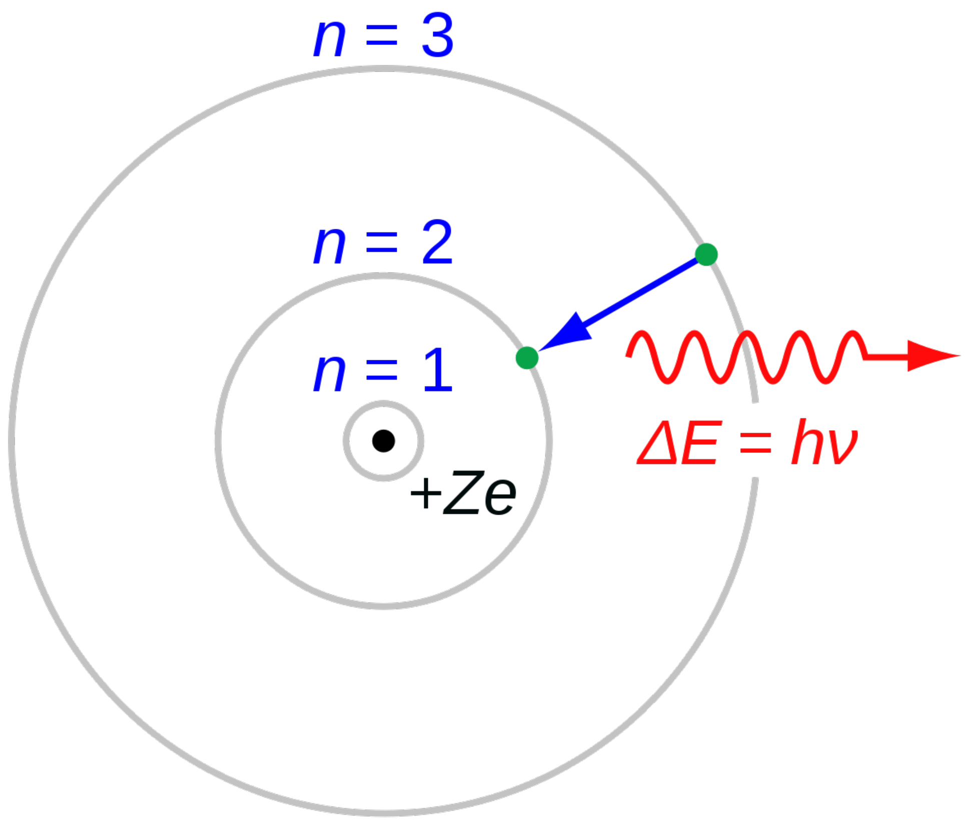
Praktikumsbetreuung:

Robert Binder (rbinder@theochem.uni-frankfurt.de)
Madhava Niraghatam (niraghatam@chemie.uni-frankfurt.de)
Wjatscheslaw Popp (wpopp@theochem.uni-frankfurt.de)

Vorlesung: Di 10h-12h, Fr 9h-10h
Übungen: Fr 10h-11h

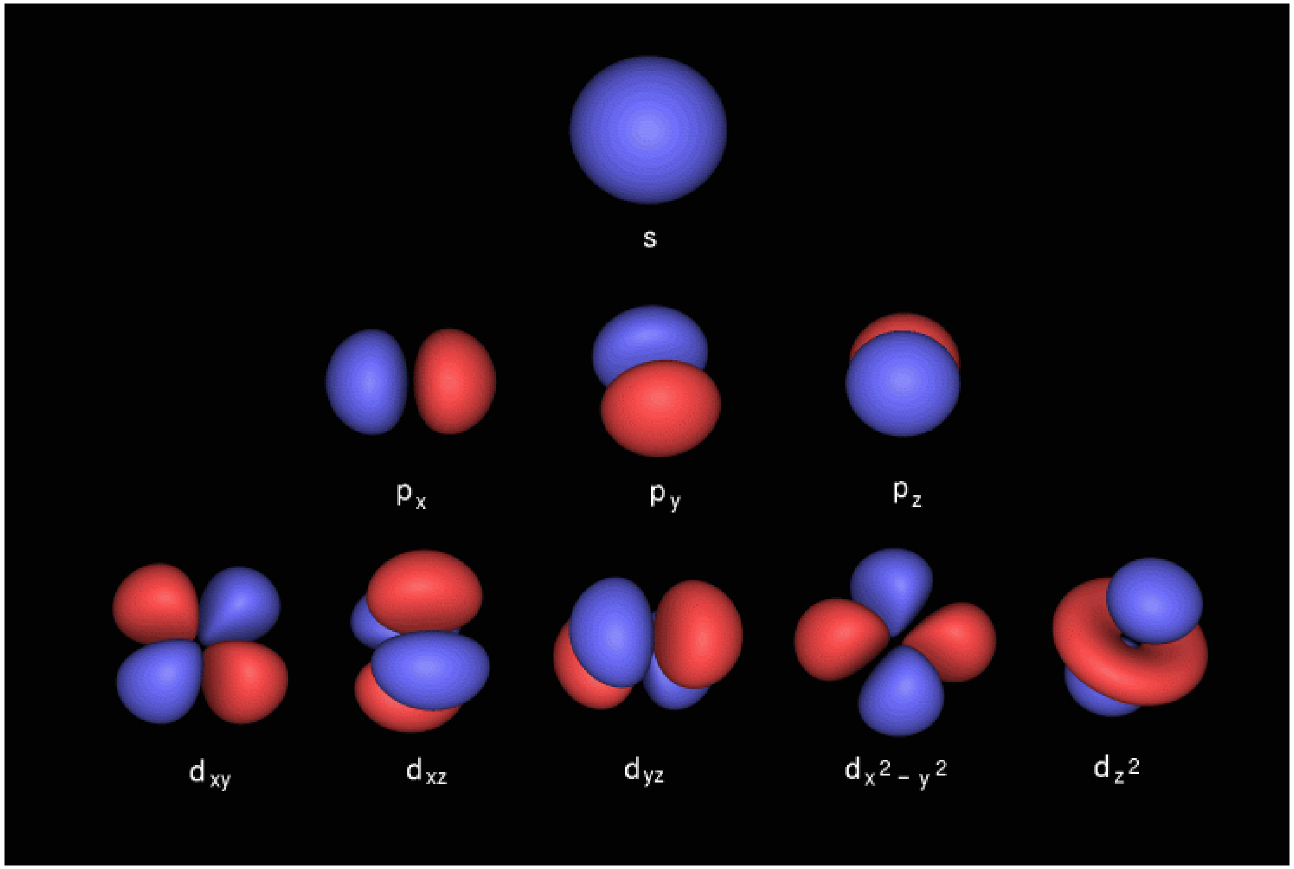
Web site: http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1

Wasserstoffatom – Bohrsches Atommodell (1913)



- erlaubte Kreisbahnen der Elektronen $\longrightarrow$ Übergänge mit $\Delta E = h\nu$
- “ad hoc” Quantisierungsvorschrift

Wasserstoffatom – Atomorbitale



$$s : m_l = 0; \quad p : m_l = \pm 1, 0; \quad d : m_l = \pm 2, \pm 1, 0$$

Atomorbitale = Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ "Atomorbitale"

3 Quantenzahlen (Haupt-QZ, Neben-QZ, magnetische QZ): n, l, m :

$n = 1, 2, 3, \ldots$; $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$; $m_l = l, l-1, l-2, \ldots -l$

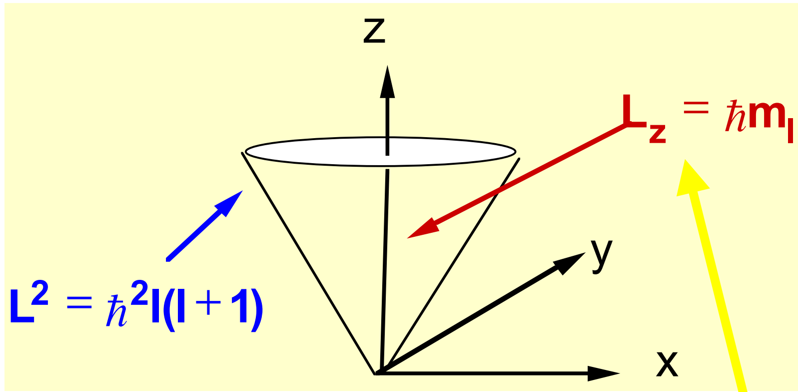
Energie:

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

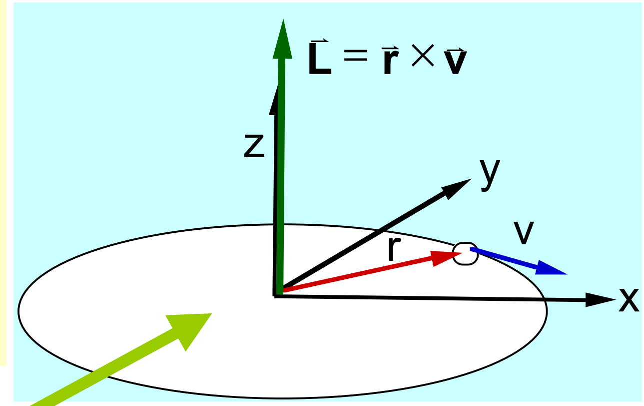
Entartung: Energie hängt nur von n ab!

Drehimpuls

Hydrogen Levels



Review : Quantum numbers of the hydrogenic atom



Angular momentum quantum number : $l = 0, 1, 2, 3, ..n - 1$ is related to the length L of the angular momentum of the electron as it moves around nucleus

Magnetic quantum number : $m_l = l, l-1, l-2, ..., -l$ is related to the length of the projection of $\vec{L}$ on to an arbitrary vector ($\vec{e}_z$) .

Wasserstoffatom – Vorgehensweise

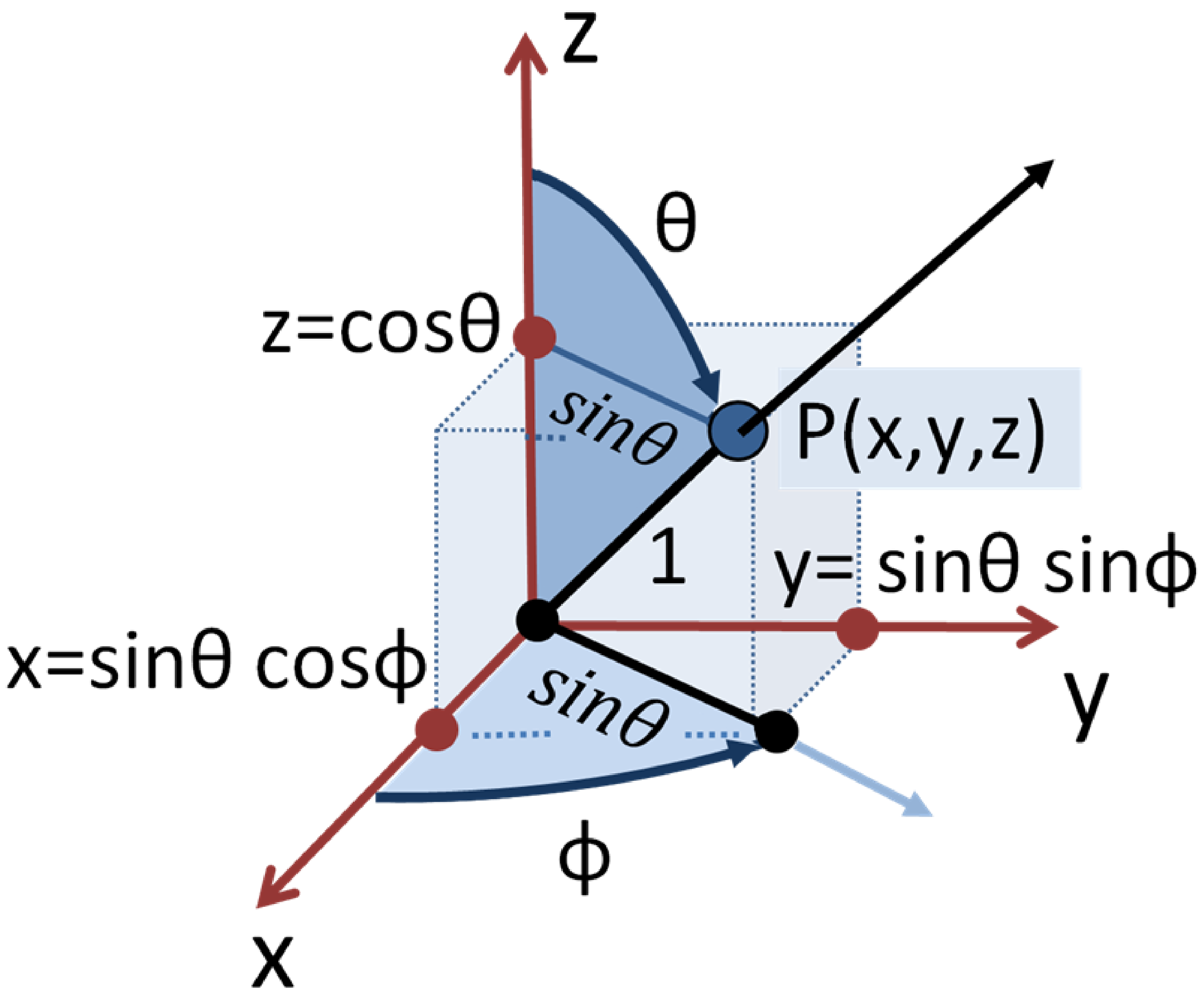
1. **Hamiltonoperator in geeigneten Koordinaten (hier: sphärische Polarkoordinaten)**

2. **Lösung der Schrödingergleichung (hier: analytisch *via* Variablenseparation)**

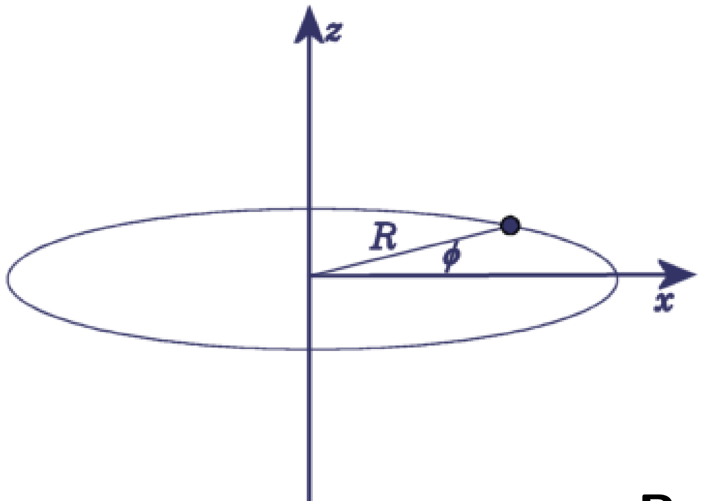
Vorarbeiten:

- **sphärische Polarkoordinaten**
- **Drehimpuls**
- **Quantenteilchen auf einem Kreisring**
- **Quantenteilchen auf einer Kugel**

Sphärische Polarkoordinaten



2D Testsystem: Quantenteilchen auf einem Ring



Polarkoordinaten:
$x = r\ \cos\ \phi\ \ ;\ \ y = r\ \sin\phi$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Big(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\Big) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Big[\Big(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\Big) + \frac{1}{r}\Big(\frac{\partial}{\partial r}\Big) + \frac{1}{r^2}\Big(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\Big)\Big]$$

Betrachte nur den winkelabhängigen Teil: $\hat{H}_\phi = -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\Big(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\Big)$

Quantenteilchen auf einem Ring, cont'd

Lösung der Schrödingergleichung:

$$\frac{\hat{l}_z^2}{2I}\psi(\phi) = E\psi(\phi) \qquad \hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{d\phi} \qquad I = mr^2$$

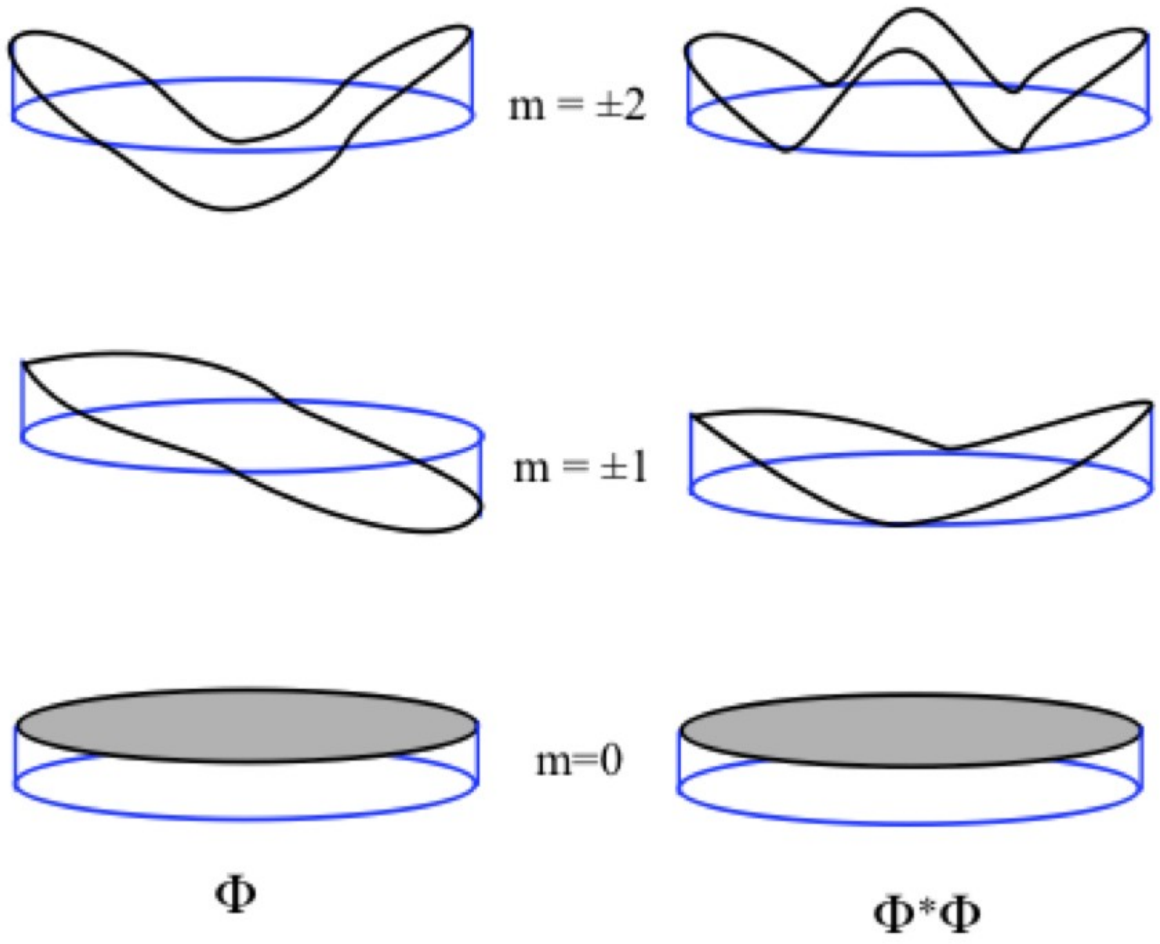
$$\psi(\phi) = Ne^{im_l\phi} \qquad m_l = \frac{\sqrt{2IE}}{\hbar}$$

Eindeutigkeit der Wellenfunktion (single-valuedness): $\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi)$

$Ne^{im_l\phi} = Ne^{im_l(\phi+2\pi)}$ daher: $e^{2\pi i m_l} = 1$ oder: $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

Quantisierung: $\psi_{m_l}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\phi} \qquad E_{m_l} = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} \qquad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

Quantenteilchen auf einem Ring: Eigenfunktionen



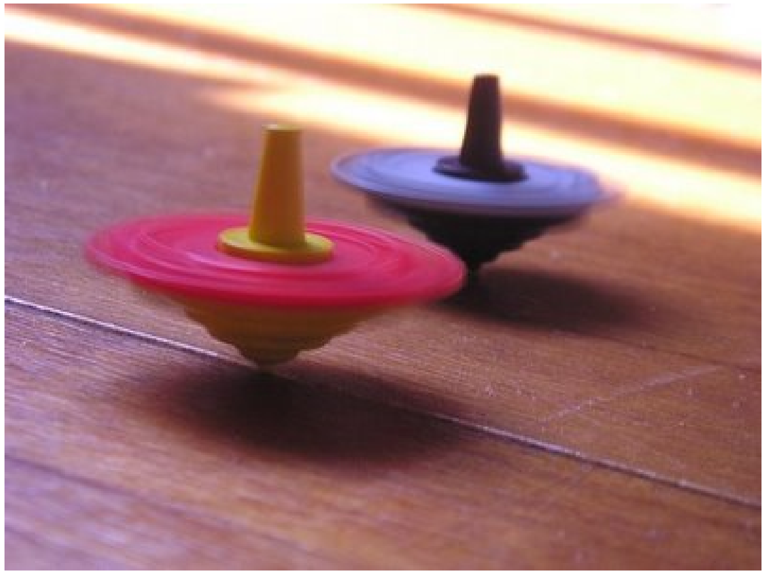
Bewegung in der Ebene – Drehimpuls zeigt in z-Richtung!

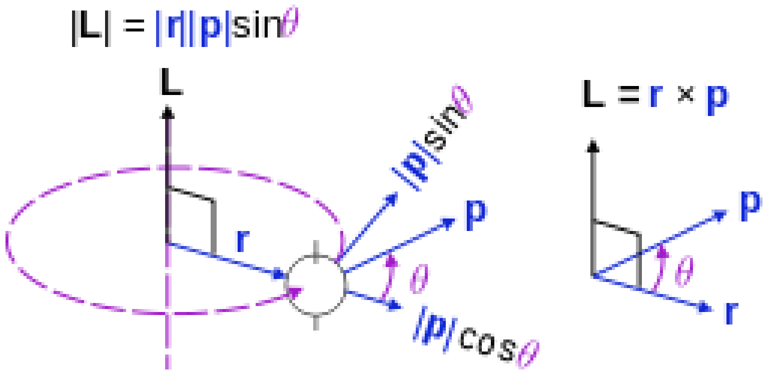
- klassisch-mechanische Definition des Drehimpulses:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{l} &= \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} \\ &= \begin{vmatrix} \boldsymbol{e_x} & \boldsymbol{e_y} & \boldsymbol{e_z} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} yp_z - zp_y \\ zp_x - xp_z \\ xp_y - yp_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{pmatrix} \\ &= \sum_{i,j,k=1}^{3} \epsilon_{ijk} r_i p_j \mathbf{e}_k \qquad\qquad \epsilon_{ijk} = \textbf{Levi-Civita-Symbol} \end{aligned}$$

- Vektor, der senkrecht auf der Ebene steht, in der die Bewegung stattfindet
- wenn $\boldsymbol{z} = 0$ und $\boldsymbol{p_z} = 0$, gilt $\boldsymbol{l} = l_z \mathbf{e}_z$

Drehimpuls / Forts.





- z.B. Bewegung in der xy-Ebene (bei festem r):

$$x(t) = r\cos\phi(t) \qquad \dot{x} = -r\dot{\phi}\sin\phi(t) \qquad l_x = l_y = 0$$
$$y(t) = r\sin\phi(t) \qquad \dot{y} = r\dot{\phi}\cos\phi(t) \qquad l_z = mr^2\dot{\phi} = I\omega = l$$

$\omega = \dot{\phi} =$ Winkelgeschwindigkeit $\qquad I = mr^2 =$ Trägheitsmoment

Quantenmechanischer Drehimpuls: Vektorprodukt mit Operatoren

$$\hat{\boldsymbol{l}} \;=\; \hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{p}} = \begin{pmatrix} \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \end{pmatrix} = -i\hbar \begin{pmatrix} \hat{y}\frac{\partial}{\partial z} - \hat{z}\frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{z}\frac{\partial}{\partial x} - \hat{x}\frac{\partial}{\partial z} \\ \hat{x}\frac{\partial}{\partial y} - \hat{y}\frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{l}_x \\ \hat{l}_y \\ \hat{l}_z \end{pmatrix}$$

- **$\hat{\boldsymbol{l}}$ ist ein Vektor mit Operatorkomponenten** $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$
- **Betragsquadrat des quantenmechanischen Drehimpuls-Operators:**

  $\hat{\boldsymbol{l}}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$

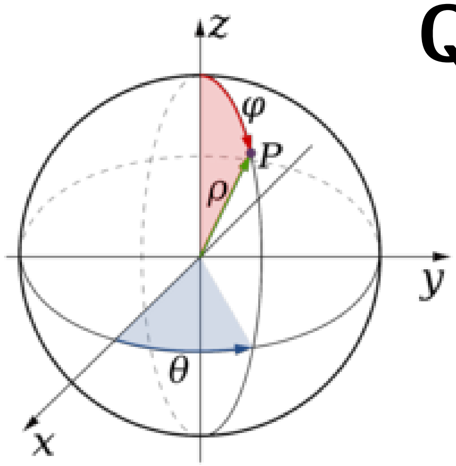
Drehimpuls-Operator in Polarkoordinaten

- **kartesische Komponenten in Polarkoordinaten:**

$$\hat{\boldsymbol{l}} \;=\; \begin{pmatrix} \hat{l}_x \\ \\ \hat{l}_y \\ \\ \hat{\boldsymbol{l}}_{\boldsymbol{z}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(\frac{\hbar}{i})(\sin\phi(\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi(\frac{\partial}{\partial\phi}) \\ \\ (\frac{\hbar}{i})(\cos\phi(\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi(\frac{\partial}{\partial\phi}) \\ \\ (\frac{\hbar}{i})(\frac{\partial}{\partial\phi}) \end{pmatrix}$$

- **Betragsquadrat in Polarkoordinaten:**

$$\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{l}}^2 &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \end{aligned}$$



Quantenteilchen auf einer Kugel

sphärische Polarkoordinaten:

$x = r\ \sin\theta\ \cos\phi \quad ; \quad y = r\ \sin\theta\ \sin\phi \quad ; \quad z = r\cos\theta$

$$
\begin{aligned}
\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\Big(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\Big) + V(r) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\Big\{\Big(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\Big) + \frac{2}{r}\Big(\frac{\partial}{\partial r}\Big) + \frac{1}{r^2}\Big(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big)\Big\} + V(r) \\
&= \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r)
\end{aligned}
$$

Quantenteilchen auf einer Kugel

Schrödingergleichung für den Winkelanteil:

$$\frac{\hat{l}^2}{2I}\psi(\theta,\phi) \quad = \quad E\psi(\theta,\phi) \qquad\qquad \hat{l}^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

Separation der Variablen:

$$\psi(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$\Phi(\phi)$: identisch zum "Teilchen auf einem Ring": Quantenzahl m_l

$\Theta(\theta)$: assoziierte Legendre-Polynome: Quantenzahl l

Lösungen = Kugelflächenfunktionen: $\quad Y_{lm_l}(\theta,\phi) = \Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)$

Kugelflächenfunktionen (Spherical Harmonics)

ℓ	m_ℓ	$Y_{\ell m_l}(\theta,\phi) = \Theta_{\ell m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)$
0	0	$(1/4\pi)^{1/2}$
1	0	$(3/4\pi)^{1/2}\cos\theta$
1	± 1	$\mp(3/8\pi)^{1/2}\sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$(5/16\pi)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$
2	± 1	$\mp(15/8\pi)^{1/2}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\phi}$
2	± 2	$(15/32\pi)^{1/2}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$

$$\Phi_{m_\ell}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_\ell \phi}$$

$$\Theta_{\ell m_\ell}(\theta) = \left[\frac{2\ell+1}{2}\frac{(\ell - m_\ell)!}{(\ell + m_\ell)!}\right]^{1/2} P_\ell^{m_\ell}(\theta)$$

$P_\ell^{m_\ell}(\theta) = associated\ \ Legendre\ \ polynomial$

Quantenteilchen auf einer Kugel: Eigenwertgleichung

$$\frac{\hat{l}^2}{2I}\psi(\theta,\phi) = E\psi(\theta,\phi) \qquad \hat{l}^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

$$\frac{\hat{l}^2}{2I}Y_{lm_l}(\theta,\phi) = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)Y_{lm_l}(\theta,\phi)$$

- Quantisierung hängt nur von der Quantenzahl l ab: $E = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$
- Entartung bzgl. $m_l = -l,\ldots+l$

Drehimpulsquantisierung

- Eigenwertgleichung für das Betragsquadrat:

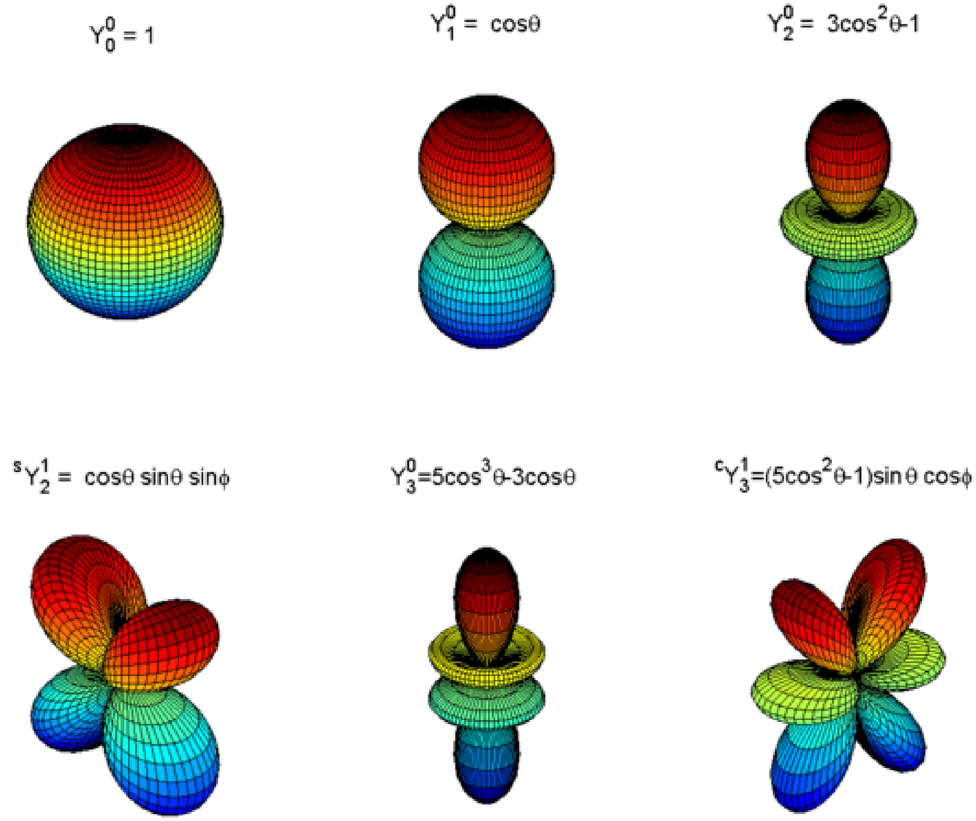
$$\boxed{\hat{l}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}}$$

- Eigenwertgleichung für die z-Komponente:

$$\boxed{\hat{l}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}}$$

- Y_{lm} sind die Kugelflächenfunktionen
- Drehimpulsquantenzahl l
- magnetische Quantenzahl $m = -l, \ldots, l$

Kugelflächenfunktionen (Spherical Harmonics)



Eigenwerte: $E = \dfrac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$ **Entartung bzgl.** $m_l = -l, \ldots + l$

Lösungen für einige einfache Systeme

System	zeitunabhängige SG ($\hat{H}$ Ew.-Gl.)	Randbedingung(en)	Eigenwerte	Eigenfunktionen
freies Teilchen im Kasten	$\frac{\hat{p}^2}{2m}\Psi = E\Psi$	$0 \leq x \leq a$	$E_n = n^2 \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$	$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(n\frac{\pi}{a}x\right)$
freies Teilchen auf Kreis	$\frac{\hat{l}_z^2}{2I}\Psi = E\Psi$	$\Psi(\phi) = \Psi(\phi + 2\pi)$	$E_m = \frac{m^2\hbar^2}{2I}$	$\Phi_m(\phi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\phi}$
freies Teilchen auf Kugel	$\frac{\hat{l}^2}{2I}\Psi = E\Psi$	$\Psi(\theta,\phi) = \Psi(\theta, \phi + 2\pi)$ $\Psi(\theta,\phi) = \Psi(\theta + 2\pi, \phi)$	$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$	$Y_{lm}(\theta,\phi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$ Θ = **assoziiertes Legendre Polyn.**
harmonischer Oszillator	$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2\right)\Psi$ $= E\Psi$		$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$	$\varphi_n(x) = N_n H_n(y) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right)$ $y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$ H = **Hermite Polynom**

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \qquad \hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \phi} \qquad \hat{l}^2 = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}$$