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)

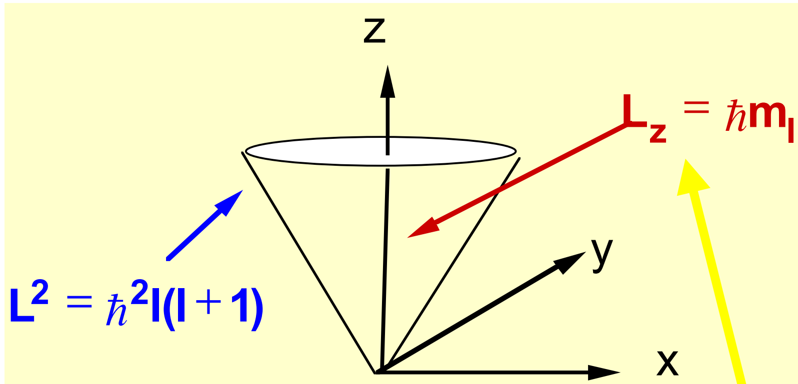
Wjatscheslaw Popp (wpopp@theochem.uni-frankfurt.de)

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

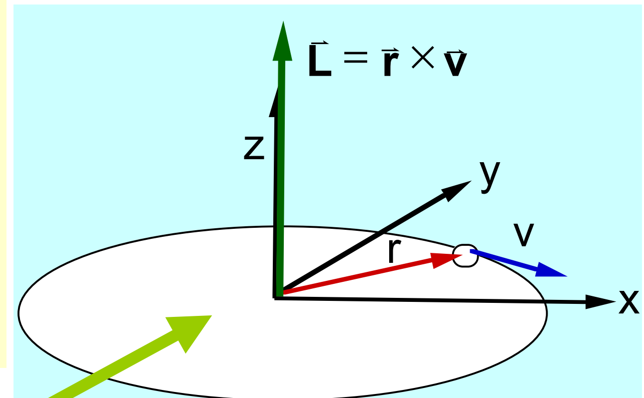
Web site: http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1

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 ($\vec{e}_z$) .

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:**

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

- **Betragsquadrat in Polarkoordinaten:**

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

2D Testsystem: Quantenteilchen auf einem Ring

Lösung der Schrödingergleichung:

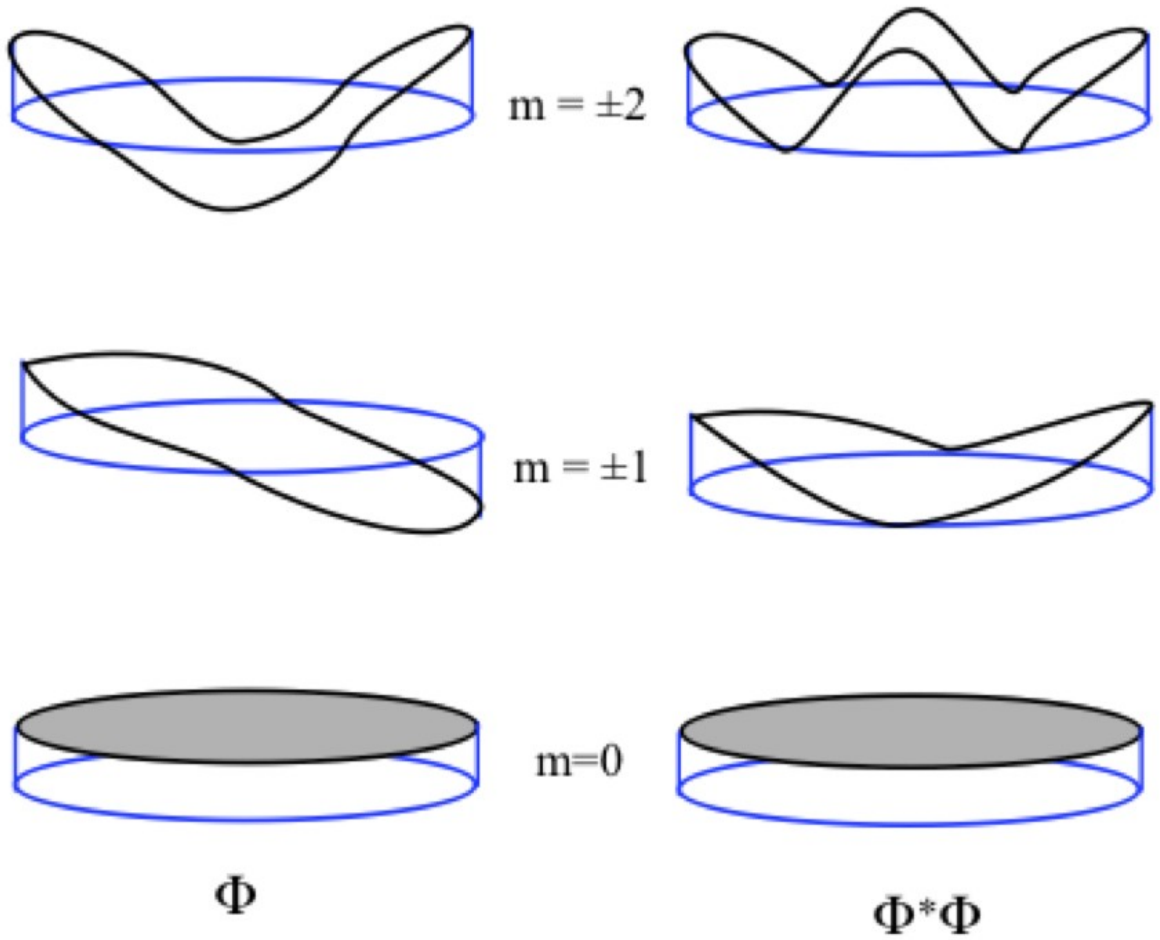
$$\frac{\hat{l}_z^2}{2I}\Phi_{m_l}(\phi) = E_{m_l}\Phi_{m_l}(\phi) \qquad \hat{l}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{d\phi} \qquad I = mr^2$$

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

Die Funktionen $\Phi_{m_l}(\phi)$ sind ebenfalls Eigenfunktionen des Operators $\hat{l}_z$:

$$\hat{l}_z\Phi_{m_l}(\phi) = \hbar m_l \Phi_{m_l}(\phi)$$

Quantenteilchen auf einem Ring: Eigenfunktionen



3D Testsystem: Quantenteilchen auf einer Kugel

Lösung der Schrödingergleichung:

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

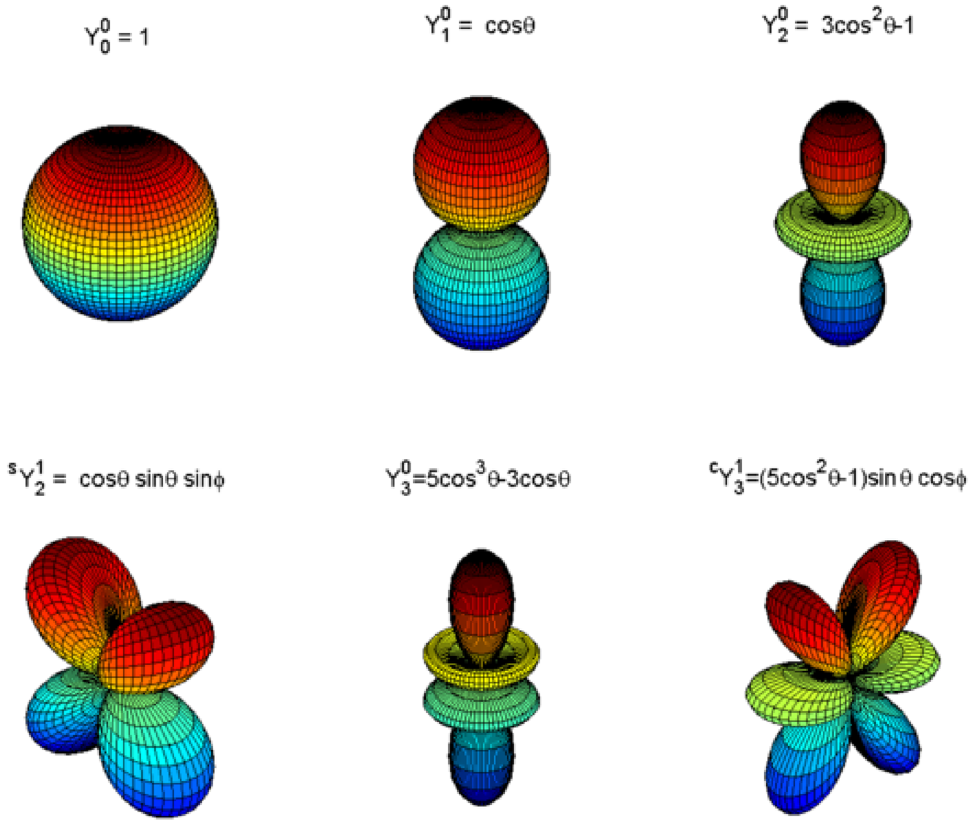
wobei: $Y_{lm_l}(\theta,\phi) = \Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)$ $\qquad E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$

mit den Quantenzahlen: $l = 0, 1, 2, \ldots$ $\qquad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

Die Funktionen $\Phi_{m_l}(\phi)$ sind wie oben die Eigenfunktionen von $\hat{l}_z$:

$$\hat{l}_z \Phi_{m_l}(\phi) = \hbar m_l \Phi_{m_l}(\phi)$$

Kugelflächenfunktionen (Spherical Harmonics)



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

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	$(15/32\pi)^{1/2}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$

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

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

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

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 $l = 1, 2, \ldots$
- magnetische Quantenzahl $m = -l, \ldots, l$

- Y_{lm} sind keine Eigenfunktionen von $\hat{l}_x$ und $\hat{l}_y$

Eigenfunktionen und Eigenwerte

- Komponenten $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$, $\hat{l}_z$ kommutieren nicht, z.B.: $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = -i\hbar\hat{l}_z$
- D.h. die Komponenten haben *keine gemeinsamen Eigenfunktionen*
- Daher können nicht alle Drehimpulskomponenten gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden (Unschärferelation)
- $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$, $\hat{l}_z$ kommutieren jedoch *einzeln* mit dem Betragsquadrat $\hat{l}^2$
- Es können *eine* der kartesischen Komponenten sowie das Betragsquadrat festgelegt werden: z.B. ($\hat{l}_z$, $\hat{l}^2$) oder ($\hat{l}_x$, $\hat{l}^2$)

Unschärferelation

- Wenn zwei Operatoren keine gemeinsamen Eigenfunktionen haben, **kommutieren sie nicht**, d.h. ihre Wirkung auf die Wellenfunktion hängt von der Reihenfolge ab:

  $$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0$$

- Für diesen Fall lässt sich zeigen:

  $$\delta A \, \delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|$$

  wobei $\delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$ = Standardabweichung und $\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}]/i$

- Spezialfall: Ort/Impuls können nicht gleichzeitig festgelegt werden:

  $$\delta x \, \delta p \geq \frac{1}{2}\hbar$$

Kommutatorrelationen

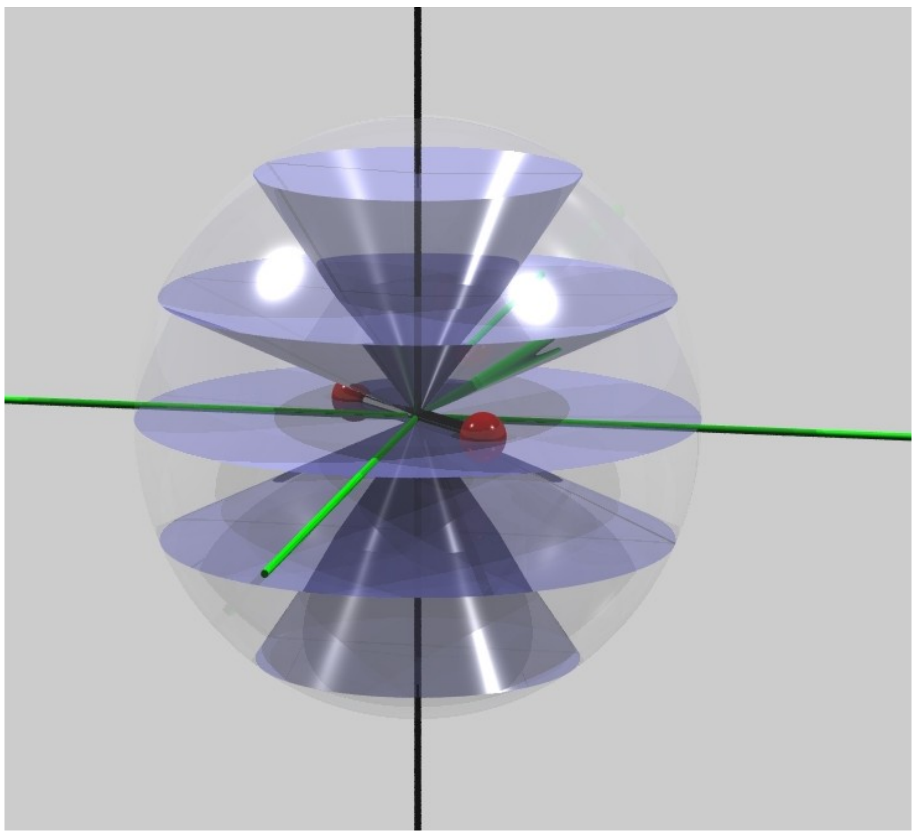
- **Drehimpulskomponenten**

$$
\begin{aligned}
[\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= [(\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y), (\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z)] \\
&= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] - [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] \\
&= \hat{y}[\hat{p}_z, \hat{z}]\hat{p}_x - 0 - 0 + \hat{x}\hat{p}_y[\hat{z}, \hat{p}_z] \\
&= i\hbar(-\hat{y}\hat{p}_x + \hat{x}\hat{p}_y) = i\hbar\hat{l}_z
\end{aligned}
$$

- **Kommutator mit dem Betragsquadrat:**

$$
[\hat{l}^2, \hat{l}_z] = [\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2, \hat{l}_z] = 0
$$

Drehimpulsquantisierung



- Betrag und z-Komponente des Drehimpulses können gleichzeitig gemessen werden
- x, y-Komponenten sind unscharf