

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>

Inhalte

1. **Grundlagen der Quantentheorie:** Wellenfunktion, Operatoren, zeitunabhängige und zeitabhängige Schrödingergleichung, Eigenwerte, Erwartungswerte, Superpositionsprinzip, Messprozess
2. **Einfache Eigenwertprobleme:** Teilchen im Kasten, harmonischer Oszillator, starrer Rotator, Wasserstoffatom
3. **Grundlagen der chemischen Bindung:** Born-Oppenheimer-Näherung, elektronische Schrödingergleichung, Potentialflächen
4. **Zweiatomige Moleküle:** H_2^+ -Molekül-Ion, H_2 -Molekül, LCAO-MO-Verfahren (Linear Combination of Atomic Orbitals / Molecular Orbitals), Slater-Determinanten, Pauli-Prinzip, Variationstheorem

5. **π -Elektronensysteme:** Hückel-Verfahren, Aromatizität, Woodward-Hoffmann-Regeln
6. **Elektrische Dipolübergänge:** zeitabhängige Störungstheorie, Übergangsmomente und -intensitäten
7. **Molekülsymmetrie:** Symmetriepunktgruppen

Literatur

1. **P. W. Atkins and R. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, 5th Edition, Oxford University Press (2011).**
2. **J. Reinhold, Quantentheorie der Moleküle – Eine Einführung, 3. Auflage, Vieweg + Teubner (2006).**
3. **W. Kutzelnigg, Einführung in die Theoretische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim (2001).**
4. **I. N. Levine, Quantum Chemistry, 7th Ed., Prentice Hall (2013).**

Klassische Mechanik vs. Quantenmechanik

Klassische Mechanik:

- *Teilchen sind punktförmige Objekte, die durch Ort (x) und Impuls (p) beschrieben werden*
- *Wellen sind räumlich ausgedehnte Objekte (z.B. Licht- oder Wasserwellen)*

Quantenmechanik:

- *Teilchen sind intrinsisch ausgedehnte (“**unscharfe**”) Objekte, die durch “Materiewellen” $\psi(x)$ beschrieben werden*
- **Schrödingergleichung** (1926):
$$i\hbar\dot{\psi} = \hat{H}\psi$$

Vor 1900 . . .

. . . Annahme, dass sich alle Naturphänomene – sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch – durch die klassische Physik beschreiben lassen.

Beispiele:

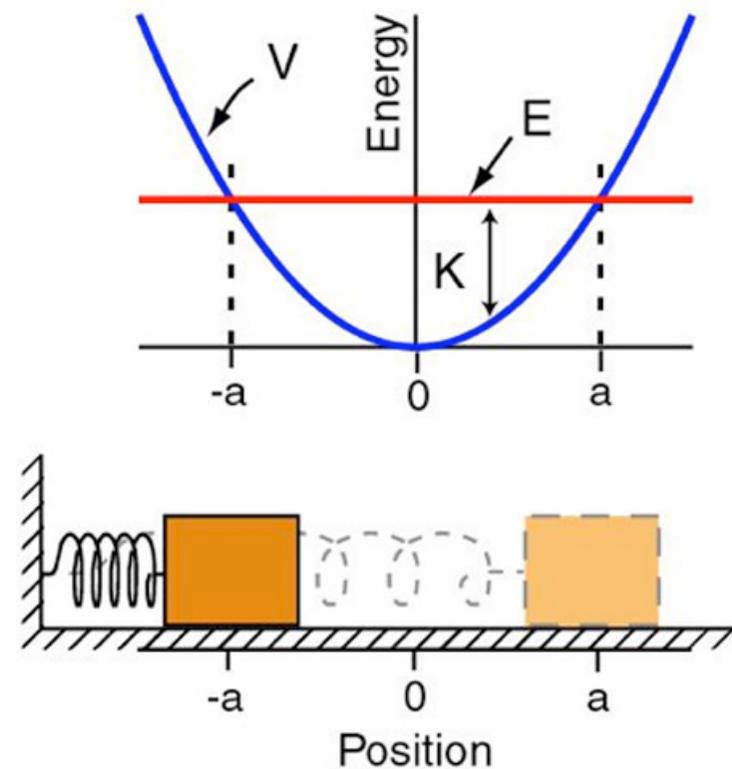
- Bewegung eines Pendels oder einer Feder: **Newton'sche Gleichung**

$$m\ddot{x} = -\frac{dV}{dx} = F$$

- Schwingende Saite: **Wellengleichung**

$$\ddot{u} = v^2 \frac{d^2 u(x, t)}{dx^2}$$

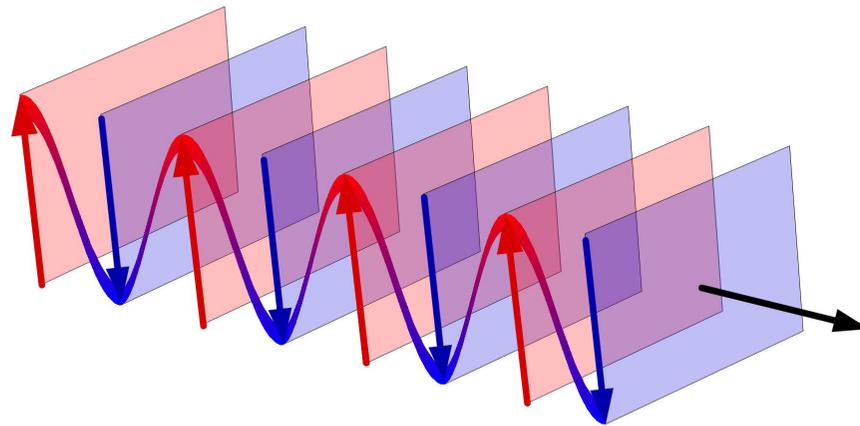
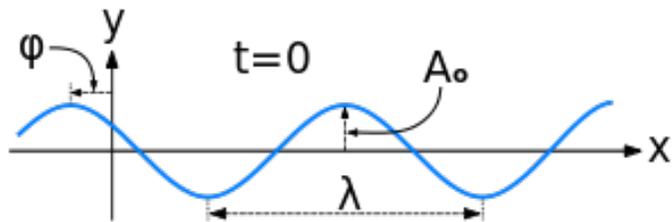
Harmonischer Oszillator



- potentielle Energie (V) vs. kinetische Energie (K) werden ausgetauscht, während die Gesamtenergie (E) konstant bleibt
- **Energie nimmt kontinuierliche Werte an**

Klassische Wellen

- klassische Wellengleichung: $\ddot{\phi}(x, t) = \xi^2 \phi''(x, t)$ $\xi = \omega/k$



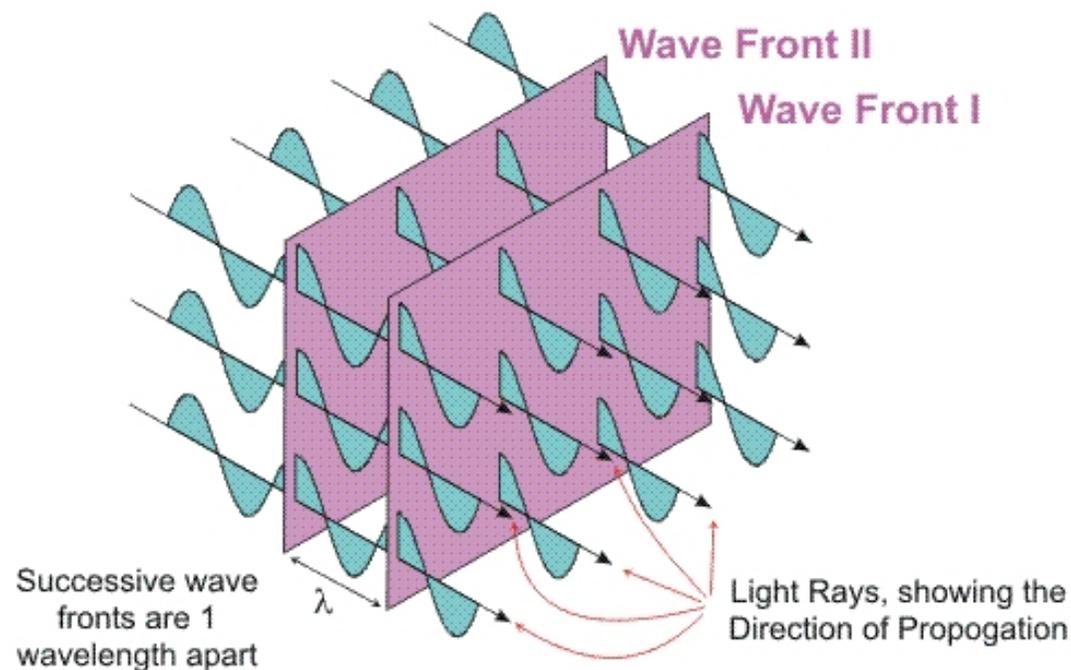
- ebene Welle:

$$\begin{aligned}\phi(x, t) &= A e^{i(kx - \omega t)} \\ &= A (\cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t))\end{aligned}$$

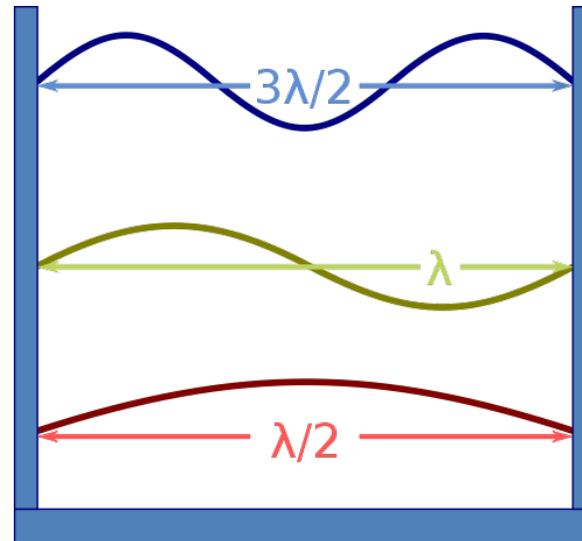
$k = 2\pi/\lambda$ Wellenzahl, $\omega = 2\pi/T = 2\pi\nu$ Kreisfrequenz,
 $\lambda =$ Wellenlänge, $T =$ Periode

Ebene Wellen in 3D

- Punkt konstanter Phase: $\phi = k \cdot x - \omega t = \text{const.}$
- Fläche konstanter Phase entspricht einer **Ebene** (diese steht senkrecht auf dem k -Vektor und bewegt sich mit *Phasengeschwindigkeit* $\omega/|k|$)

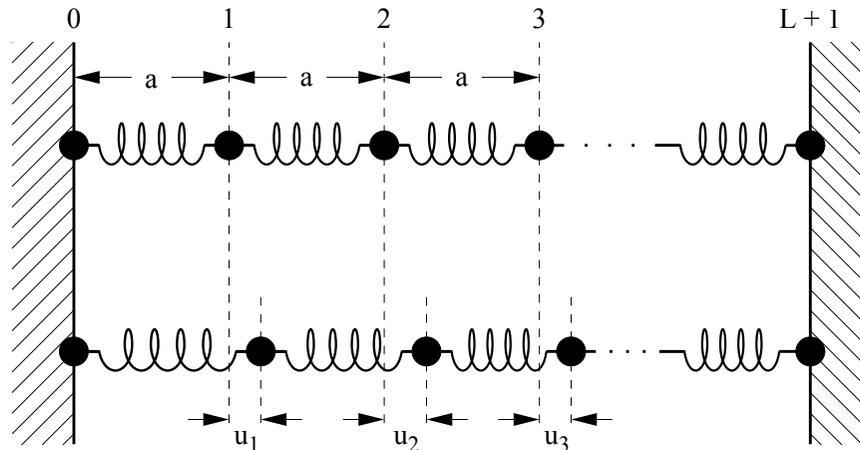


Stehende Wellen



- z.B. schwingende Saite
- Wellengleichung (stationär): $d^2u(x)/dx^2 + k^2u(x) = 0$
- diskrete Lösungen wg. Randbedingungen: $k_n = 2\pi n/\lambda$
- **Energie ist "quantisiert"**

NB / Zur klassischen Wellengleichung



Herleitung aus den **Newtonschen Gleichungen** + **Hookesches Gesetz**
(Rückstellkraft proportional zur Auslenkung)

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_n &= \kappa(u_{n+1} - u_n) + \kappa(u_{n-1} - u_n) \\ &= \kappa(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \\ &\propto \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \end{aligned}$$

Anfang des 20. Jahrhunderts . . .

. . . Eine Reihe von Experimenten zeigen überraschende Resultate:

- **Elektronen** verhalten sich manchmal wie **Wellen**
- **Licht** verhält sich in gewissen Experimenten, als bestände es aus **Teilchen** (“**Lichtquanten**” oder “**Photonen**”)
- **Elektronen** scheinen sich **gleichzeitig in verschiedenen Zuständen** befinden zu können (“Schrödinger cat states”)
- Die **Energie** von Atomen und Molekülen scheint i. Allg. in diskreten “**Quanten**” vorzuliegen

Anfänge der Quantentheorie: 1900

- **Planck (1900):** Annahme diskreter Energien für einen harmonischen Oszillator (zur Erklärung der Strahlung des schwarzen Körpers):

$$E_n = nh\nu \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{Quantenzahl}$$

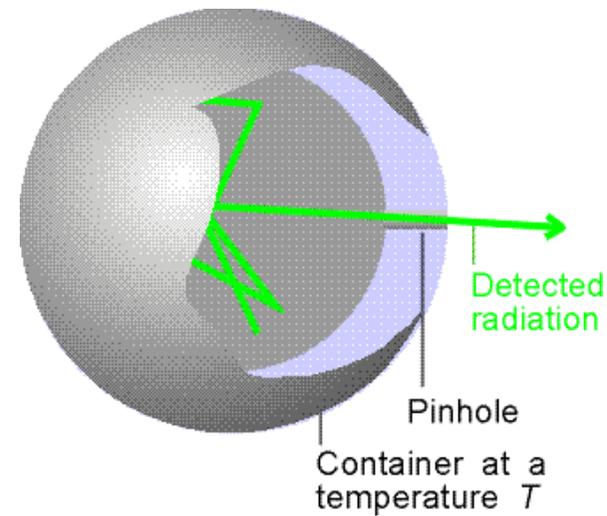
$$h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \quad \text{Plancksches Wirkungsquantum}$$

$$E_n = n\hbar\omega \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{Quantenzahl}$$

$$\hbar = h/(2\pi) = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \quad \text{“h quer” (“h-bar”)}$$

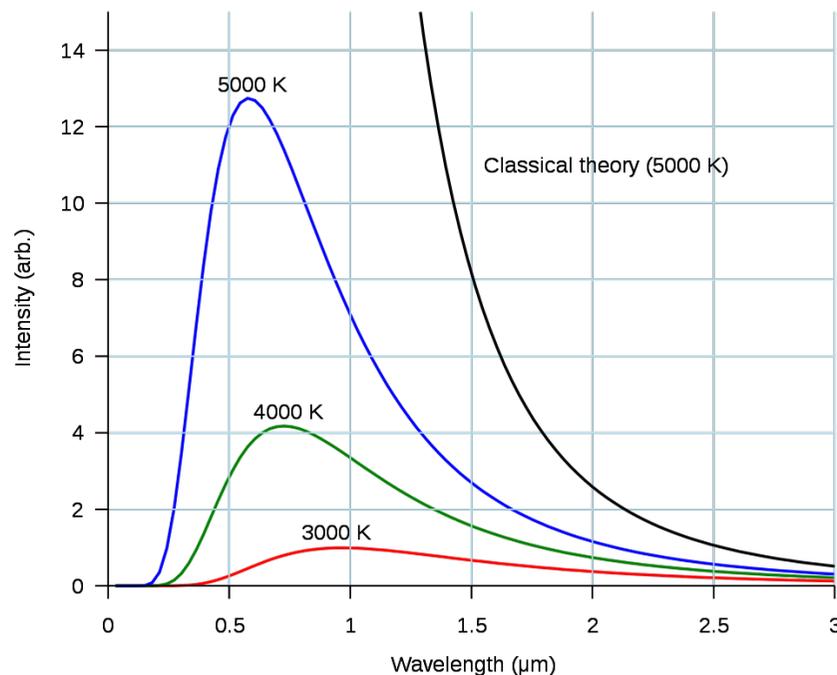
“eine glücklich erratene interpolierende Formel”

Strahlung des schwarzen Körpers: Quantenphänomene im makroskopischen Bereich



- schwarzer Körper = perfekter Absorber und Emitter
- elektromagn. Strahlungsfeld im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur T
- einfaches Modell: "Pinhole" in Container
- Was ist die Strahlungsintensität als Funktion der Temperatur?

Strahlung des schwarzen Körpers & Plancksche Hypothese



- klassisch: “Ultraviolett Katastrophe”: Strahlungsintensität $\rightarrow \infty$ für hohe Frequenzen
- quantenmechanisch (Planck, 1900): quantisiertes Strahlungsfeld; hohe Frequenzen werden “herausgefiltert” \rightarrow perfekte Übereinstimmung mit dem Experiment!

Plancksche Theorie

- quantisiertes Strahlungsfeld = Verteilung harmonischer Oszillatoren; die Energie der Oszillatoren ist quantisiert: $E_n = nh\nu$
- Besetzung der Oszillator-Niveaus durch Boltzmannverteilung festgelegt:

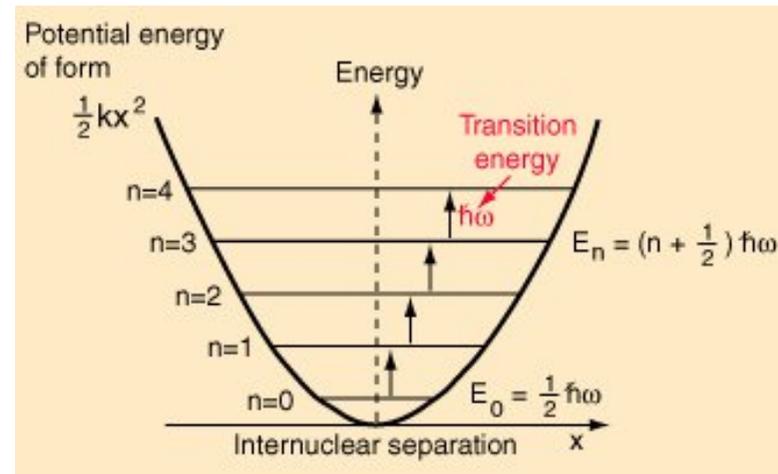
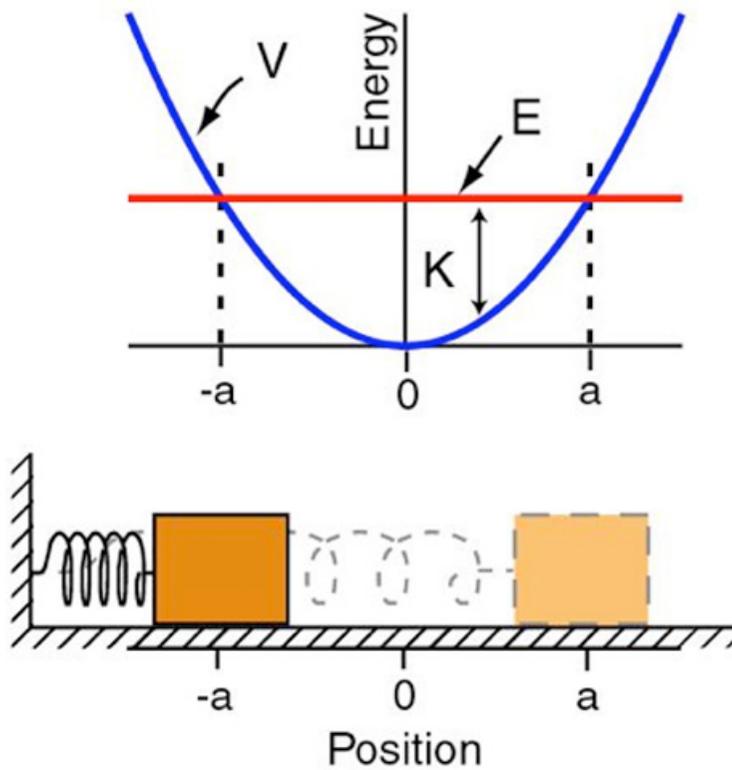
$$p_n = \frac{1}{Q} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

wobei $Q = \sum_n \exp(-E_n/kT) =$ Zustandssumme. Wenn $h\nu \gg kT$, ist nur das niedrigste Niveau besetzt.

- Planck'sches Strahlungsgesetz für die Energiedichte:

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)} \xrightarrow{\text{klassischer Limes}} u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{(1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots - 1)} \propto \nu^2$$

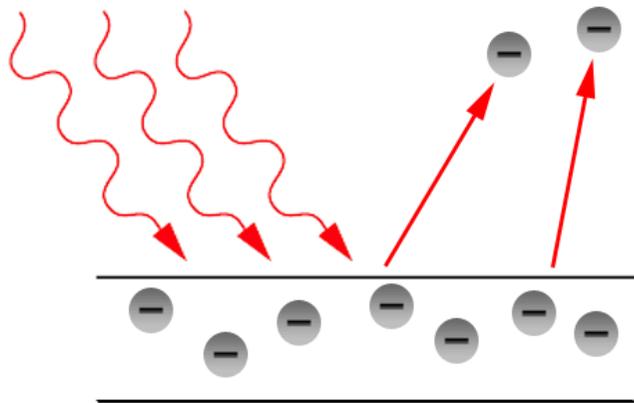
Harmonischer Oszillator: klassisch vs. quantenmechanisch



- im Planck'schen Bild sind nur noch ausgewählte Energien erlaubt!

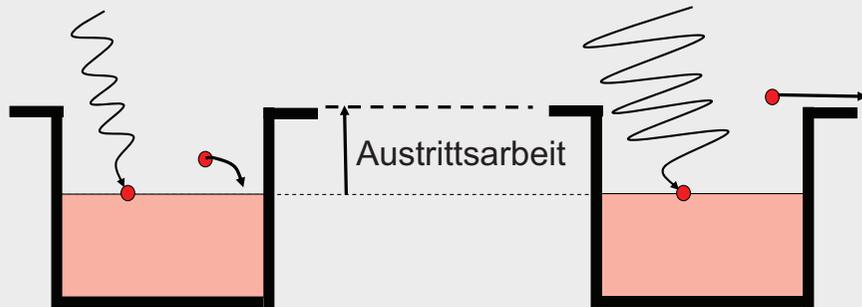
Anfänge der Quantentheorie: 1905

- **Einstein (1905):** “Lichtquanten” zur Erklärung des photoelektrischen Effekts: Elektronen werden nur bei ausreichender Energie des Lichtquants (Photons) aus einer Metalloberfläche freigesetzt



Photoelektrischer Effekt / Forts.

Photoeffekt im Wellenbild:



Alles eine Frage der Intensität

inkorrekt!

Photoeffekt im Teilchenbild:

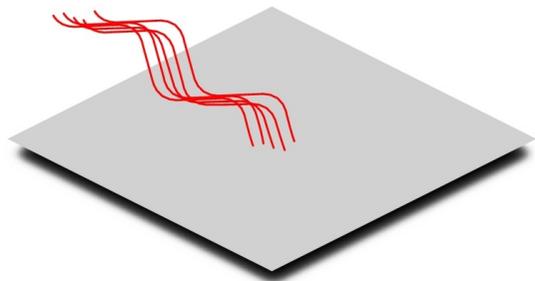


korrekt

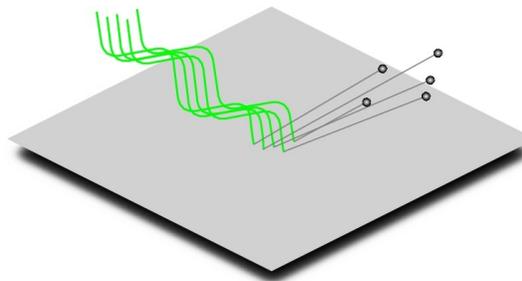
www.didaktik.physik.uni-erlangen.de/fortbildung/.../Einstein-Ley.pdf

- bei einer rein klassischen Behandlung (mit Wellenbild) müsste eine Erhöhung der Lichtintensität *unabhängig von der Wellenlänge* dazu führen, dass mehr Elektronen emittiert werden – dies aber ist **nicht** korrekt

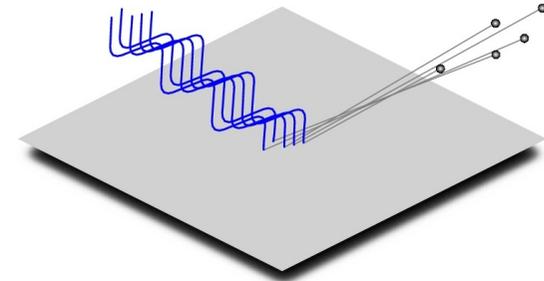
Photoelektrischer Effekt / Forts.



Red light does not eject photoelectrons (even if it is very bright).



Green light does eject photoelectrons (even if it is very dim).

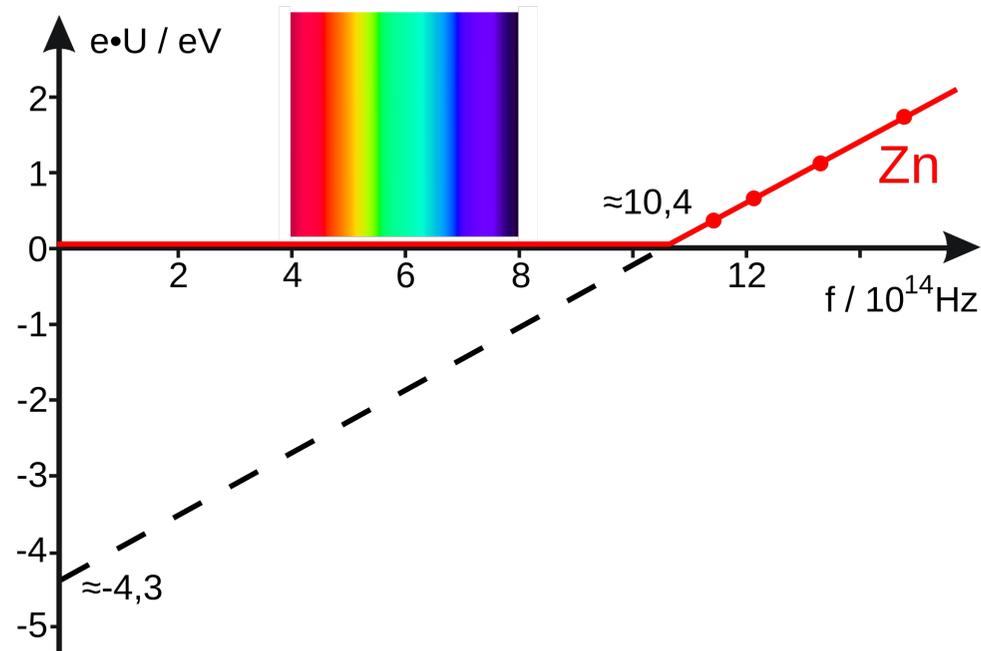


Blue light ejects photoelectrons with more energy than green light (even if it is very dim).

<http://physics.info/photoelectric/>

- bei einer rein klassischen Behandlung (mit Wellenbild) müsste eine Erhöhung der Lichtintensität *unabhängig von der Wellenlänge* dazu führen, dass mehr Elektronen emittiert werden – dies aber ist **nicht** korrekt

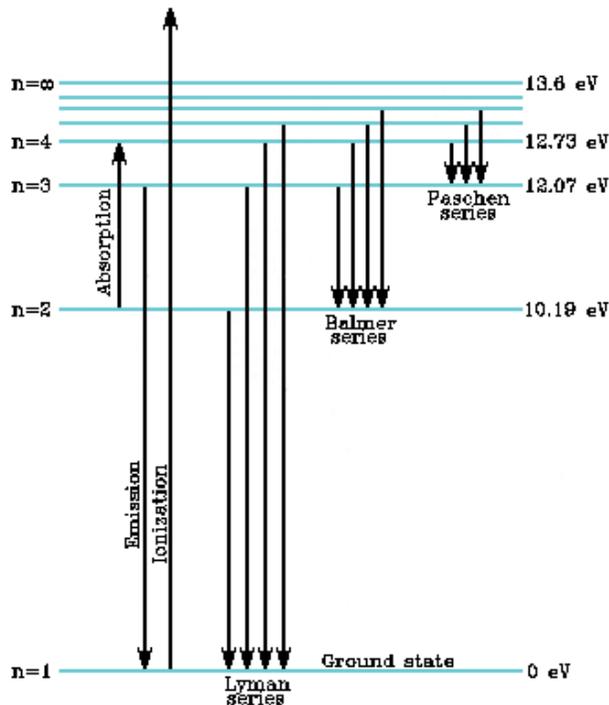
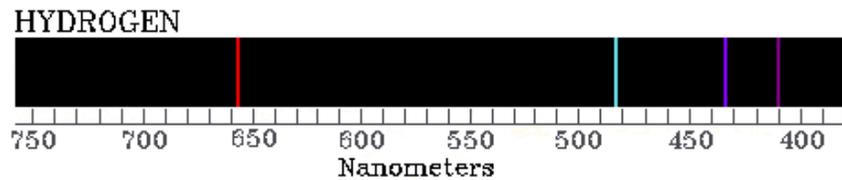
Photoelektrischer Effekt / Forts.



<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Photoelectriceffectdiagram.svg>

- Emission beginnt erst oberhalb der Frequenz ω_A , wobei $\hbar\omega_A$ die Austrittsarbeit ist
- es gibt einen linearen Zusammenhang zwischen Energie und Frequenz:
$$E = \hbar(\omega - \omega_A).$$

Bohr (1914): Atommodell mit diskreten Energien



Erklärung experimenteller Atomspektren (H-Atom + Analoga)

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

n = Quantenzahl

m_e = Masse des Elektrons

e = Elementarladung

$\hbar = h/2\pi$

Fazit (~ 1925)

- Diskrete Strukturen in Atomspektren
- Quantisierung des elektromagnetischen Feldes (Strahlung des schwarzen Körpers, Planck 1900)
- Licht besteht aus Teilchen: photoelektrischer Effekt (Einstein 1905), Compton-Effekt (Streuung von Photonen an Elektronen, 1923)
- Materie hat Wellencharakter: Davisson-Germer-Experiment zur Elektronendiffraktion (1927)
- **Welle-Teilchen-Dualismus**: je nach Experiment haben Materie oder Licht entweder Teilchen- oder Wellencharakter
- De Broglie (1924): $p = h/\lambda$

Quantenteilchen = Wellen **und** Teilchen



Louis de Broglie

$$\lambda = h/p$$

Dualismus Welle (λ)-Teilchen(p)

- Wellenlänge $\propto 1/\text{Impuls}$
 - Davisson-Germer Experiment (1927):
Elektronendiffraktion
 - Doppelspaltexperiment
-
- De Broglie (1924): Teilchen haben Welleneigenschaften (ebenso wie Wellen Teilcheneigenschaften haben, s. photoelektrischer Effekt)

De-Broglie Deutung einer “Elektronenwelle”

$$\begin{aligned}\phi(x, t) &= A e^{i(kx - \omega t)} = A e^{i\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \omega t\right)} = A e^{i\left(\frac{2\pi p}{h}x - \omega t\right)} \\ &= A e^{i\left(\frac{p}{\hbar}x - \omega t\right)}\end{aligned}$$

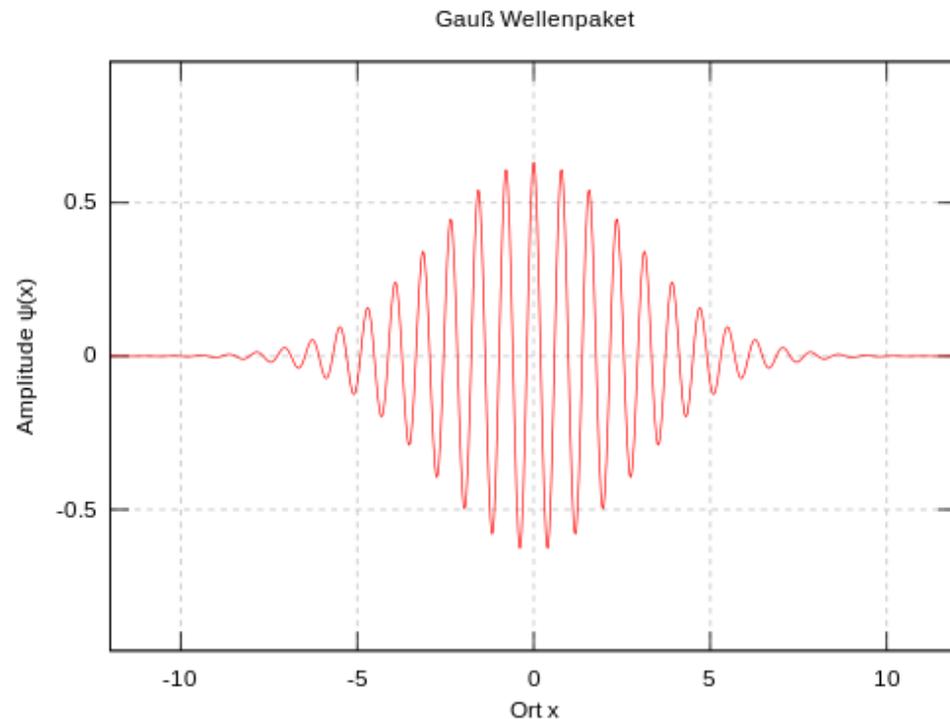
- ein Elektron, das durch eine ebene Welle beschrieben wird, hätte also einen wohldefinierten (“scharfen”) Impuls $p = \hbar k$, wobei $k = 2\pi/\lambda$ die Wellenzahl ist
- Notiz: $p\phi = (\hbar/i)(\partial\phi/\partial x)$
- allerdings ist das Elektron räumlich maximal delokalisiert (Beispiel der **Unschärferelation**)

Wellenpakete

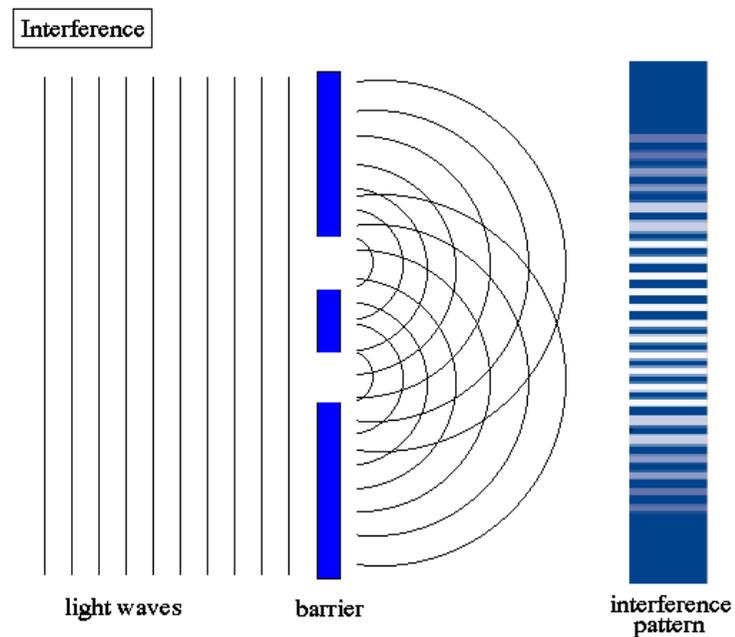
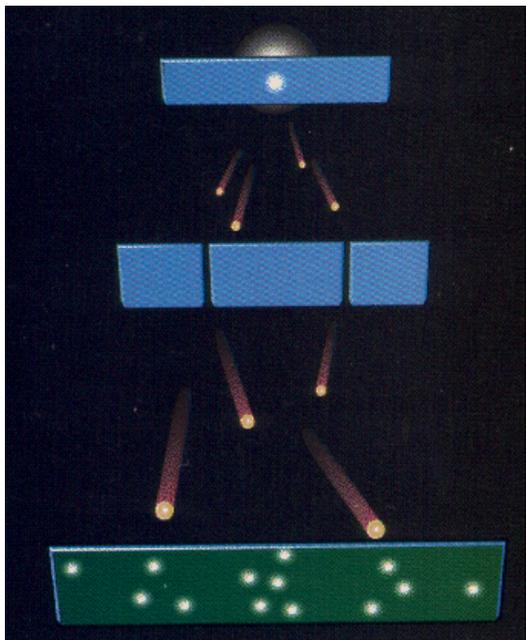
Wellenpakete lassen sich als Überlagerungen ebener Wellen darstellen:

$$\phi(x, t) = \sum_k A_k e^{i\left(\frac{pk}{\hbar}x - \omega_k t\right)}$$

- das Wellenpaket hat weder einen scharfen Impuls noch einen scharfen Ort
- allerdings ist es “kompakt” und weniger delokalisiert als eine ebene Welle

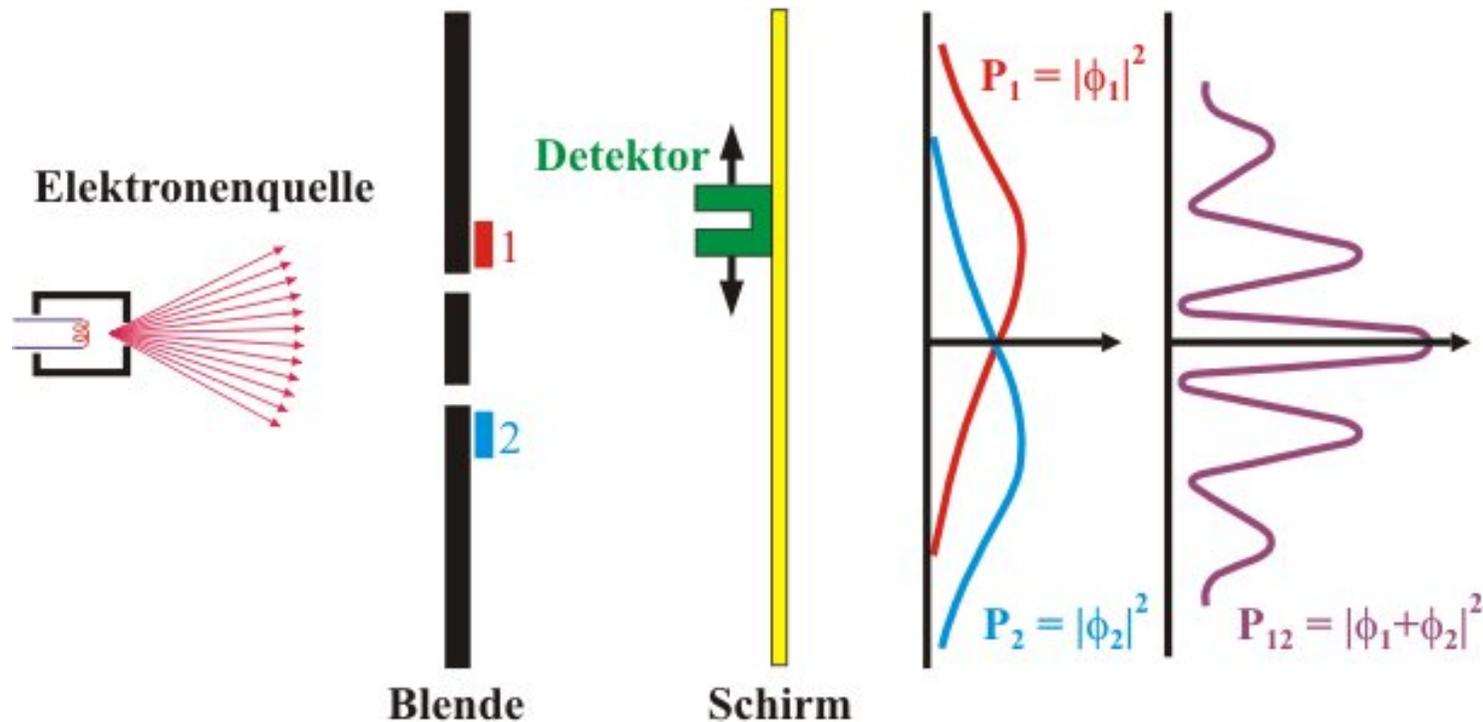


Welle-Teilchen Dualismus: Doppelspaltexperiment



- Beobachtung des Interferenzpatterns für Elektronen ebenso wie für Licht

Doppelspaltexperiment: Teilchen oder Wellen?



- wenn der untere (obere) Schlitz der Blende geschlossen ist: Intensitätsverteilung P_1 (P_2)
- wenn beide Schlitze offen sind: Intensitätsverteilung $P_{12} \neq P_1 + P_2$

Interferenzeffekte: charakteristisch für Wellen

z.B. Interferenz zweier ebener Wellen:

$$\begin{aligned}\phi(x, t) &= \phi_1(x, t) + \phi_2(x, t) \\ &= A_1 e^{i(k_1 x - \omega_1 t)} + A_2 e^{i(k_2 x - \omega_2 t)}\end{aligned}$$

Intensität is proportional zum Betragsquadrat $|\phi(x, t)|^2$:

$$\begin{aligned}|\phi(x, t)|^2 &= |\phi_1(x, t) + \phi_2(x, t)|^2 \\ &= |A_1 e^{i(k_1 x - \omega_1 t)} + A_2 e^{i(k_2 x - \omega_2 t)}|^2 \\ &= |A_1|^2 + |A_2|^2 + \text{Interferenzterme}\end{aligned}$$

Interferenzeffekte – Forts.

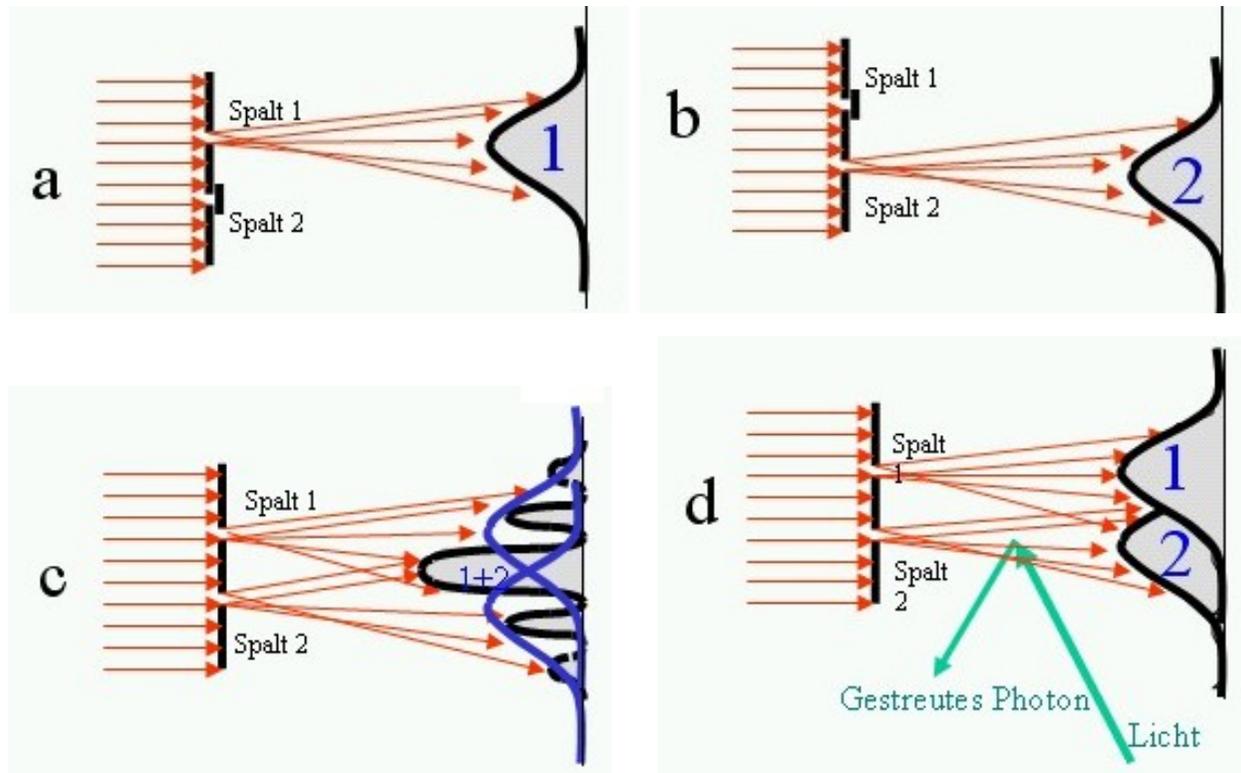
$$\begin{aligned} |\phi(x, t)|^2 &= (A_1 e^{i(k_1 x - \omega_1 t)} + A_2 e^{i(k_2 x - \omega_2 t)}) \\ &\quad \times (A_1^* e^{-i(k_1 x - \omega_1 t)} + A_2^* e^{-i(k_2 x - \omega_2 t)}) \\ &= A_1^* A_1 + A_2^* A_2 \\ &\quad + A_1^* A_2 e^{i((k_1 - k_2)x - (\omega_1 - \omega_2)t)} + A_2^* A_1 e^{i((k_2 - k_1)x - (\omega_2 - \omega_1)t)} \end{aligned}$$

- Interferenzterme rufen Peak “zwischen” den beiden Schlitzen der Blende hervor

Notiz:

- die obige Diskussion kann zunächst im Rahmen der klassischen Physik geführt werden!

Doppelspaltversuch & Messung durch Licht



<http://physik.uni-graz.at/cbl/QM/contents/Projekte2004/p1/G2Doppelspalt/DSKlaWirk.html>

Versucht man zu “messen”, durch welchen der beiden Spalte (1 oder 2) das Teilchen durchtritt (Fall d), wird das das Interferenzmuster zerstört: die Elektronenwelle “kollabiert”