

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

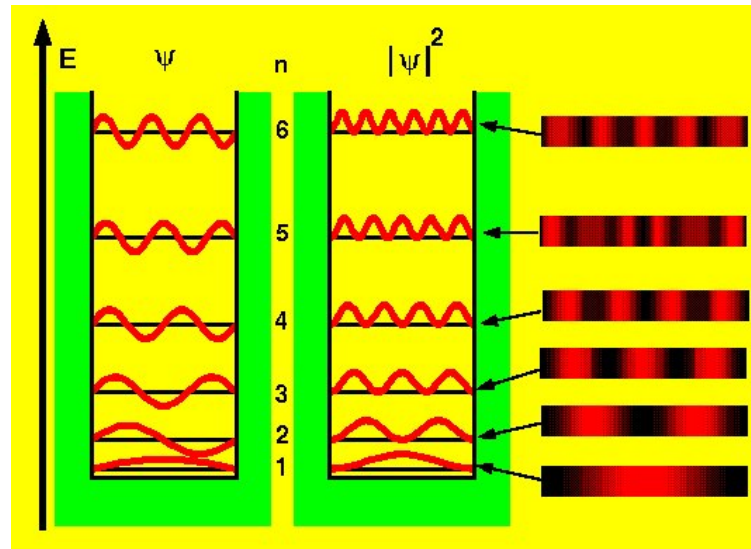
Übungen: Fr 10h-11h

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

Beispiele: Quantenteilchen in einfachen Potentialen

1. **1D-Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden**
2. **2D-Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden**
3. **Potentialkasten mit endlich hohen Wänden**

“Teilchen im Kasten” (“Particle in the box”)



- z.B. Elektron in Potentialkasten: Modell für π -Elektronen in konjugierten Molekülen, Elektronen in Quantum Dots (z.B., Silizium-QD's im 1-5 nm-Bereich)
- Schrödingergleichung: $-(\hbar^2/2m)d^2\psi(x)/dx^2 - E\psi(x) = 0$
- diskrete Lösungen wg. Randbedingungen: $k_n = 2\pi n/\lambda$, $E_n = \hbar^2 k_n^2/2m$

Quantenteilchen in eindimensionalem Kasten mit unendlich hoher Potentialbarriere

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} \qquad V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & x > a \end{cases}$$

- Die Potentialbarriere am Kastenrand ist undurchdringlich, so dass für die Wellenfunktion gilt: $\psi(0) = 0, \psi(a) = 0$ (Randbedingungen)
- Im Inneren des Kastens bewegt sich das Quantenteilchen gemäß der potentialfreien Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = E\psi \qquad 0 \leq x \leq a$$

Lösungsansatz

- allgemeiner Lösungsansatz: $\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$
- da $\psi(0) = 0$, folgt $B = 0$
- da $\psi(a) = 0$, folgt $A \sin ka = 0$ und damit $k = n\pi/a$
- damit ergibt sich für die **Eigenfunktionen**:

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi}{a} x$$

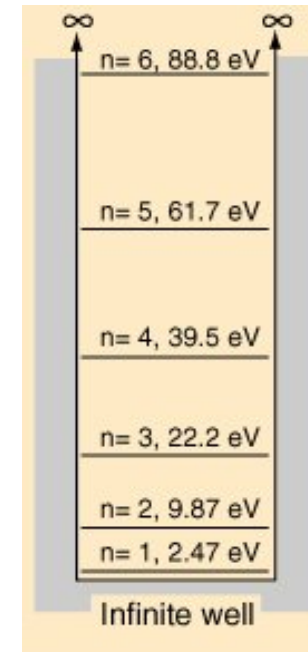
- Der Wert der Konstante A folgt aus der **Normierungsbedingung** $\int_0^a dx \psi^*(x) \psi(x) = 1$, so dass $A = \sqrt{2/a}$
- Die **Energieeigenwerte** folgen durch Einsetzen der Eigenfunktionen in die Schrödingergleichung: $E_n = \hbar^2 k^2 / (2m) = \hbar^2 \pi^2 n^2 / (2ma^2)$

Eigenwerte & Eigenfunktionen

Eigenwerte: $E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$

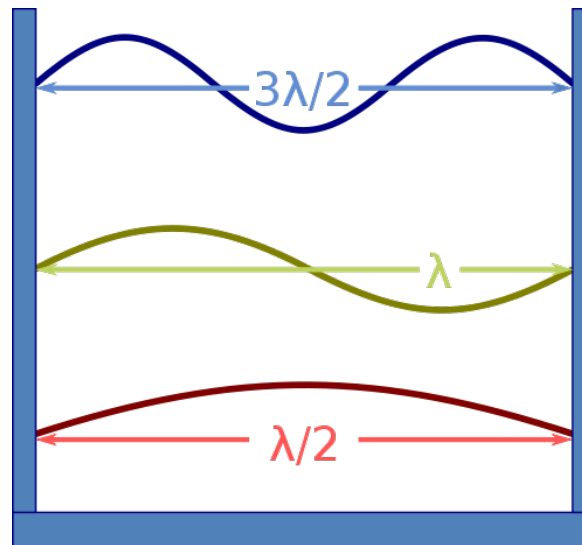
Eigenfunktionen: $\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin k_n x$

Beispiel: Elektron in 0.39 nm Potentialkasten



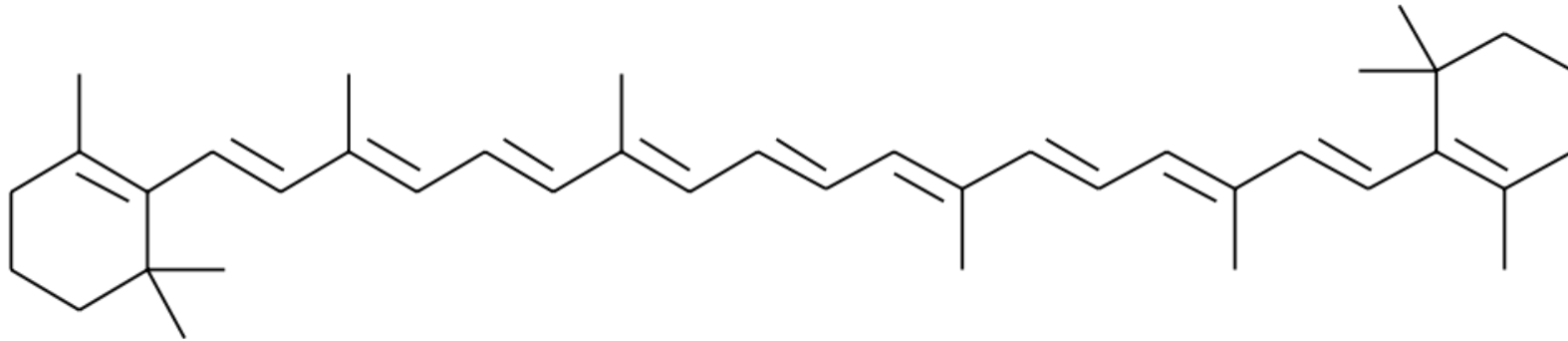
- Quantisierung ist Resultat der Randbedingungen
- direkte Analogie zum klassischen Fall der schwingenden Saite!

Analogon: 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”

Anwendung: Polyene



- z.B. β -Carotin
- “Kastenlänge” als Funktion der Anzahl der Doppelbindungen?
- 2 Elektronen pro Energieniveau (Pauliprinzip)
- Wie groß ist der HOMO-LUMO-Abstand?
- Welcher Wellenlänge entspricht dies?

Teilchen im Kasten: Ort und Impuls

- Ort: $|\psi_n(x)|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass sich das Teilchen in der n ten Eigenfunktion am Ort x befindet (i.e., **das Teilchen ist intrinsisch delokalisiert**)
- Impuls: $p_n = h/\lambda_n = \hbar k_n$ (de Broglie). Wir könnten daher erwarten, dass das Teilchen im n ten Eigenzustand einen Impuls hat, der proportional zur Wellenzahl k_n ist.

Allerdings stellen die Eigenfunktionen eine *Kombination* zweier ebener Wellen dar:

$$\psi(x) = N \sin kx = (N/2i)(e^{ikx} - e^{-ikx})$$

die ihrerseits *keine* EF des Impulsoperators ist:

$$\hat{p}\psi(x) = \left(\frac{\hbar}{i}\right) \frac{d}{dx} \psi(x) = (N/2i)(\hbar k e^{ikx} + \hbar k e^{-ikx}) = (N/i) \hbar k \cos kx$$

Eigenwerte (Forts.)

– **zum Vergleich:** $\psi(x) = N \sin kx = (N/2i)(e^{ikx} - e^{-ikx})$ ist keine EF des Impulsoperators:

$$\hat{p}\psi(x) = \left(\frac{\hbar}{i}\right) \frac{d}{dx} \psi(x) = (N/2i)(\hbar k e^{ikx} + \hbar k e^{-ikx}) = (N/i) \hbar k \cos kx$$

– **dagegen ist $\psi(x) = N \sin kx$ EF des Operators der kinetischen Energie:**

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(x) = \frac{N}{4mi} \frac{d^2}{dx^2} (e^{ikx} - e^{-ikx}) = \frac{N}{4m} \hbar^2 k^2 (e^{ikx} - e^{-ikx}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} N \sin kx$$

Impulserwartungswert: Teilchen im Kasten

Beispiel: Wie bereits gezeigt, ist $\psi(x) = N \sin kx = N/2i(e^{ikx} - e^{-ikx})$ keine EF des Impulsoperators. Was ist der Impuls-Erwartungswert?

- Wir benutzen, dass $\psi(x)$ bereits als Überlagerung der Impuls-Eigenfunktionen $\psi_k^\pm(x) = e^{\pm ikx}$ vorliegt:

$$\psi(x) = N/2i(\psi_k^+ - \psi_k^-)$$

- die Wahrscheinlichkeiten ergeben sich daher als $P_+ = P_- = N^2/4$
- die Impulseigenwerte, die zu den Funktionen $\psi_k^\pm(x)$ gehören, sind $\pm \hbar k$
- daher lautet der Erwartungswert:

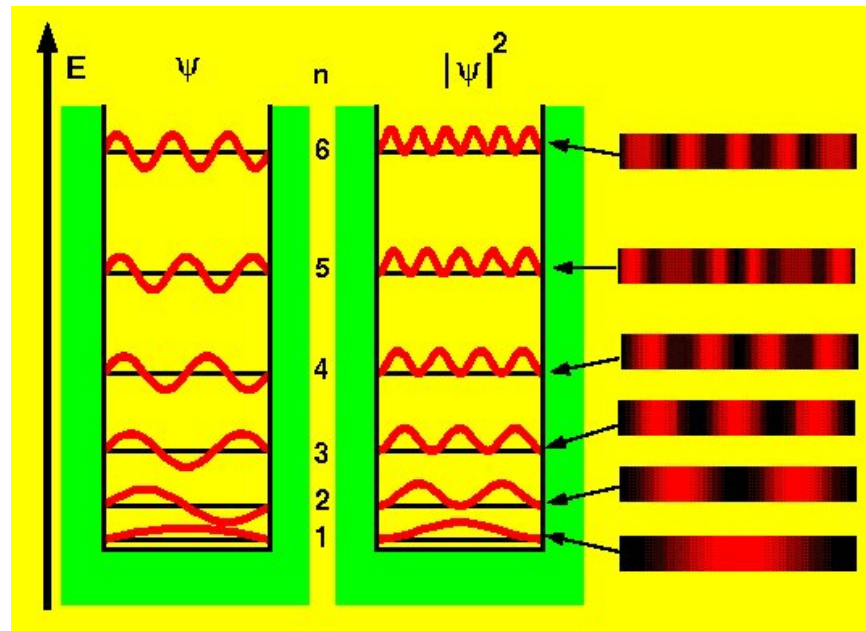
$$\frac{\langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{N^2}{4}(\hbar k - \hbar k) = 0 \quad \longrightarrow \quad \text{im Mittel verschwindet der Impuls!}$$

Reelle vs. komplexe Wellenfunktionen

- **Reelle** Wellenfunktionen: Impulserwartungswert $\langle \hat{p} \rangle = 0$
- **Komplexe** Wellenfunktionen: Impulserwartungswert $\langle \hat{p} \rangle \neq 0$

In beiden Fällen kann es sich um stationäre Zustände (d.h. Eigenfunktionen des Hamiltonoperators) handeln

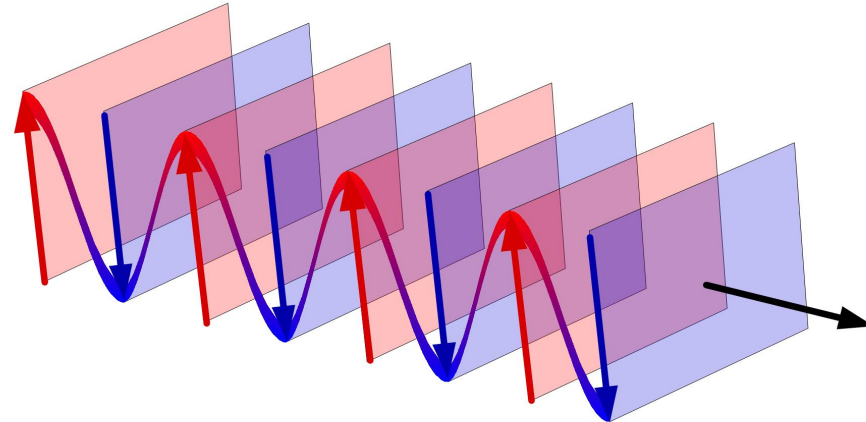
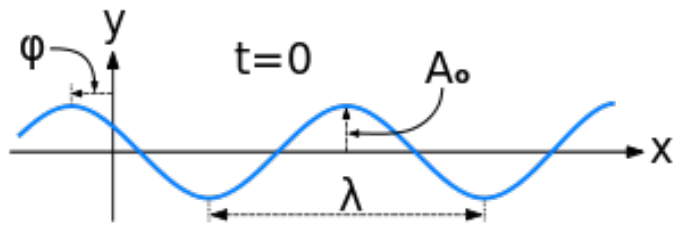
Beispiel stehende Wellen (reelle Wellenfunktionen)



- Schrödingergleichung: $-(\hbar^2/2m)d^2\psi(x)/dx^2 - E\psi(x) = 0$
- diskrete Lösungen wg. Randbedingungen:
 $k_n = 2\pi n/\lambda, E_n = \hbar^2 k_n^2/2m$

Ebene Wellen (komplexe Wellenfunktionen)

- zeitabhängige Schrödingergleichung: $i\hbar\dot{\phi}(x, t) = -\hbar^2/(2m)\psi''(x, t)$

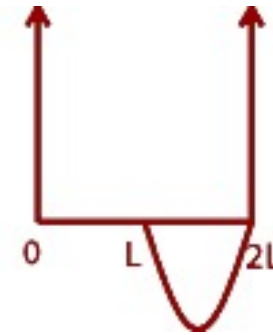
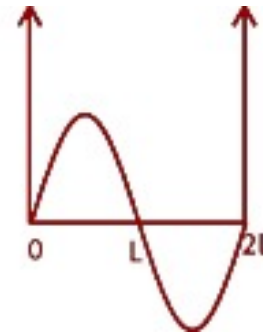
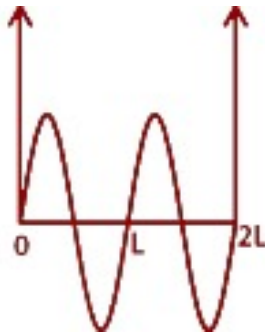
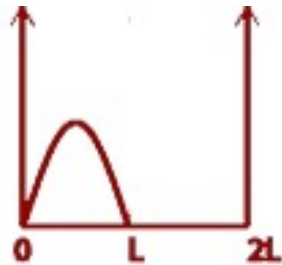


- Lösung der partiellen Differentialgleichung: ebene Welle

$$\begin{aligned}\phi(x, t) &= A e^{i(kx - \omega t)} \\ &= A (\cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t))\end{aligned}\quad \omega = \hbar k^2 / 2m$$

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

Stationäre & nicht-stationäre Zustände



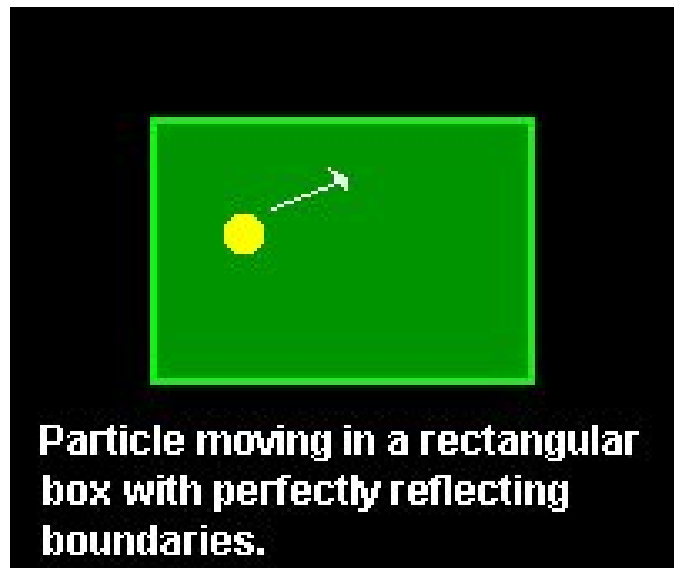
Nicht-stationäre Zustände lassen sich immer als Überlagerung von stationären Zuständen (Eigenzuständen) ausdrücken:

$$|\psi\rangle = \sum_{k=1}^K c_k |\varphi_k\rangle \quad c_k = \langle \varphi_k | \psi \rangle$$

$$\psi(x) = \sum_{k=1}^K c_k \varphi_k(x) \quad c_k = \int dx \varphi_k^*(x) \psi(x)$$

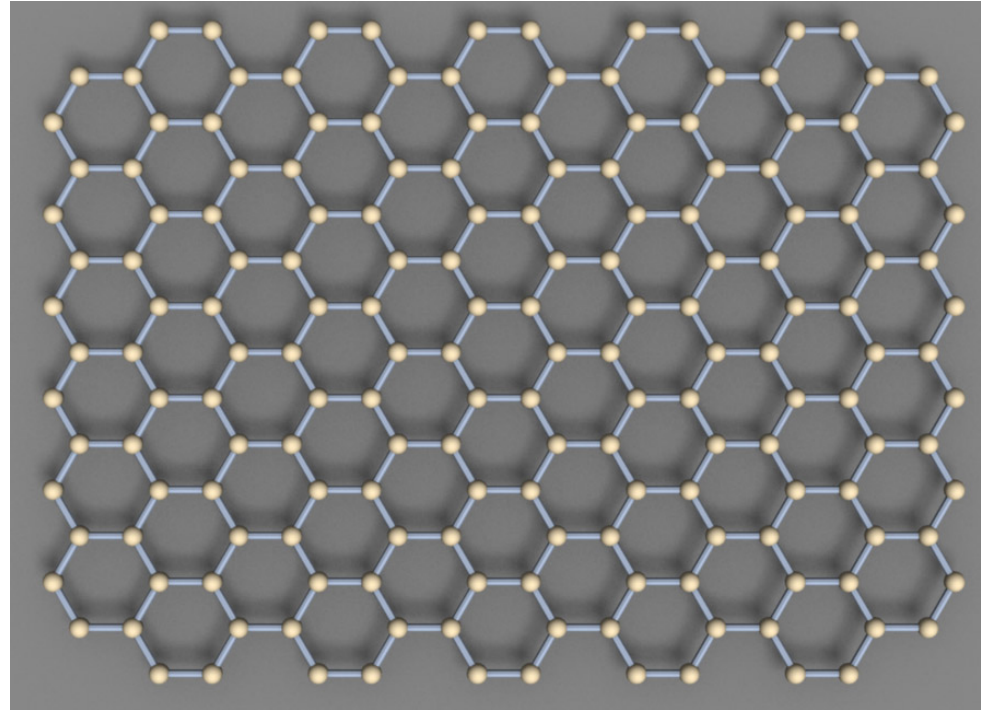
1. 1D-Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden
2. 2D-Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden
3. Potentialkasten mit endlich hohen Wänden

Teilchen im zweidimensionalen Kasten



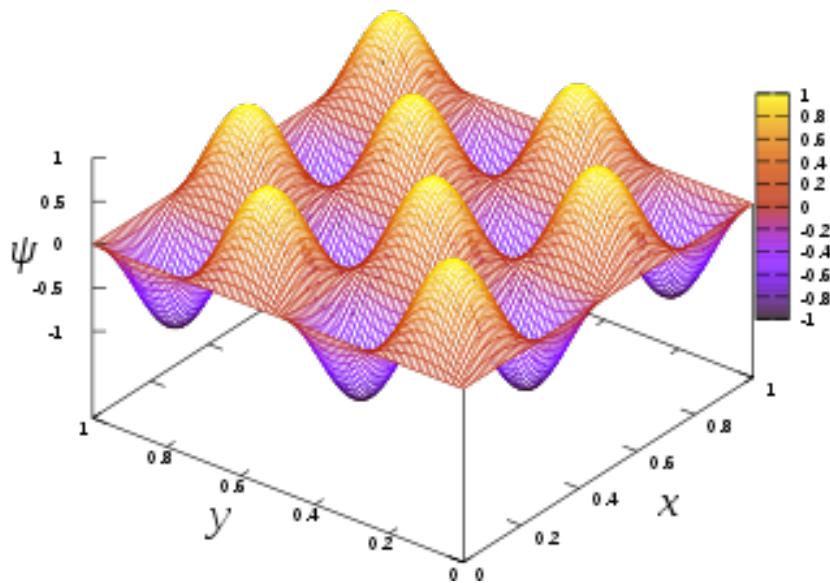
- Wie lautet die Wellenfunktion $\psi(x, y)$?
- Wie lauten die Eigenwerte?

Teilchen im 2D Kasten – Beispiel Graphen



Graphen = Modifikation des Kohlenstoffs mit zweidimensionaler Struktur, in der jedes Kohlenstoffatom im Winkel von 120° von drei weiteren umgeben ist, sodass sich ein bienenwabenförmiges Muster ausbildet.

Teilchen im zweidimensionalen Kasten – Wellenfunktionen



$$\begin{aligned}\Psi_{n_1, n_2}(x, y) &= \sqrt{\frac{2}{L_1}} \sqrt{\frac{2}{L_2}} \sin\left(n_1 \frac{\pi}{L_1} x\right) \sin\left(n_2 \frac{\pi}{L_2} y\right) \\ &= \psi_{n_1}(x) \psi_{n_2}(y)\end{aligned}$$

$$E_{n_1 n_2} = n_1^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_1^2} + n_2^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_2^2}$$

- zwei Quantenzahlen
- separable Wellenfunktion

Separationsansatz

Annahme: $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ (separabler Hamiltonoperator)

Lösung durch Separationsansatz: $\Psi(x, y) = \psi_1(x)\psi_2(y)$

Einsetzen in die Schrödingergleichung ergibt:

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi_1(x)\psi_2(y) = E\psi_1(x)\psi_2(y)$$

oder

$$\frac{\hat{H}_1\psi_1}{\psi_1} + \frac{\hat{H}_2\psi_2}{\psi_2} = E$$

d.h. jeder Quotient muss einzeln konstant sein:

$$\frac{\hat{H}_1\psi_1}{\psi_1} + \frac{\hat{H}_2\psi_2}{\psi_2} = E_1 + E_2$$

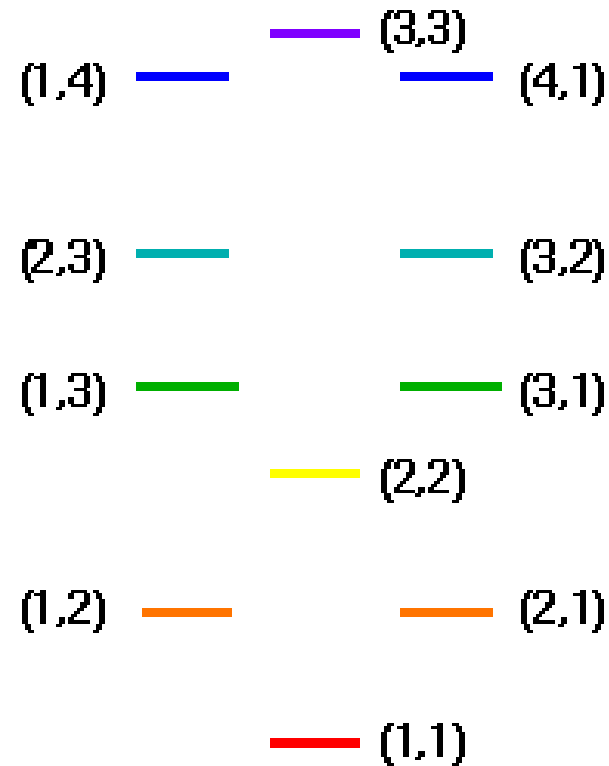
so dass $\hat{H}_1\psi_1 = E_1\psi_1$ **und** $\hat{H}_2\psi_2 = E_2\psi_2 \longrightarrow E = E_1 + E_2$

Entartung

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi$$

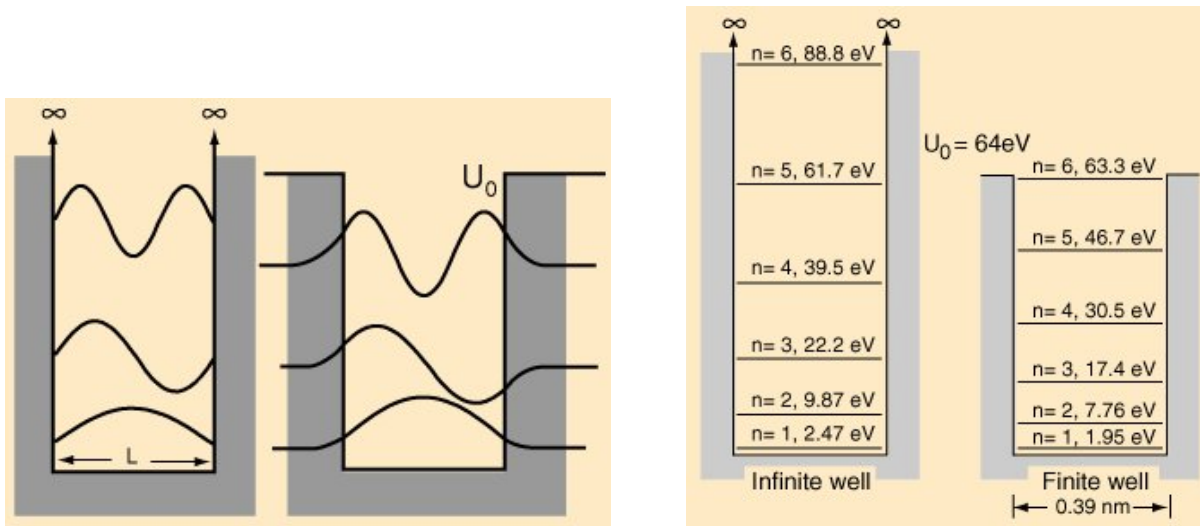
- Gehören zu einem Eigenwert mehrere, etwa k , verschiedene Eigenfunktionen, so spricht man von **k -facher Entartung**

$$E_{n_1 n_2} = n_1^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} + n_2^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$



1. 1D-Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden
2. 2D-Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden
3. Potentialkasten mit endlich hohen Wänden

Potentialkasten mit endlich hohen Wänden



- Die Wellenfunktion befindet sich nun auch im klassisch verbotenen Bereich (Tunneleffekt)
- Lösungen in diesem Bereich: $-(\hbar^2/2m)d^2\psi(x)/dx^2 = (E - U_0)\psi(x)$
- allg. Lösung: $\psi(x) = Ce^{\alpha x} + De^{-\alpha x}$; $\alpha = (2m(U_0 - E)/\hbar^2)^{1/2}$