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

Dynamik von Quantenzuständen

- Die allgemeine Form der Schrödingergleichung enthält die Zeit:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)\Psi$$

- Partikuläre Lösung für Eigenzustände φ_n (wobei $\hat{H}\varphi_n(x) = E_n\varphi_n(x)$)

$$\Psi(x,t) = \varphi_n(x)\chi(t) = \varphi_n(x)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right)$$

- Die Zeitabhängigkeit ist "trivial": Phasenfaktor, in dem die Eigenwerte E_n auftreten

- die Wahrscheinlichkeitsverteilung $|\Psi(x)|^2$ ist zeitunabhängig!

Stationäre Lösungen: Separationsansatz

- **Annahme:** Lösungen können in Produktform geschrieben werden:

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\chi(t)$$

- so dass $\partial\Psi/\partial t = \dot{\chi}(t)\psi(x)$, und

$$i\hbar\frac{\dot{\chi}(t)}{\chi(t)} = \frac{(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V)\psi(x)}{\psi(x)}$$

- da die linke Seite nur eine Funktion von t ist und die rechte Seite nur eine Funktion von x, müssen beide **derselben Konstanten E** entsprechen:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\chi}(t) &= E\chi(t) \\ (-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V)\psi(x) &= E\psi(x) \end{aligned}$$

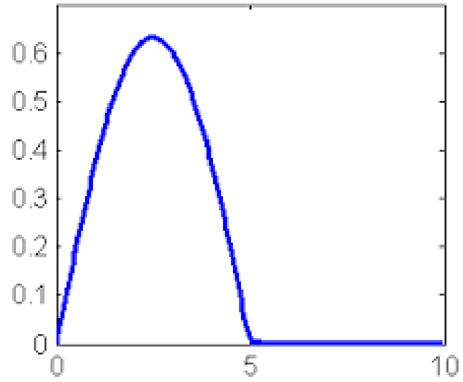
- Die erste Gleichung liefert: $\chi(t) = \chi_0 \exp(-iEt/\hbar)$

Nicht-stationäre Lösungen

Überlagerung von partikulären Lösungen:

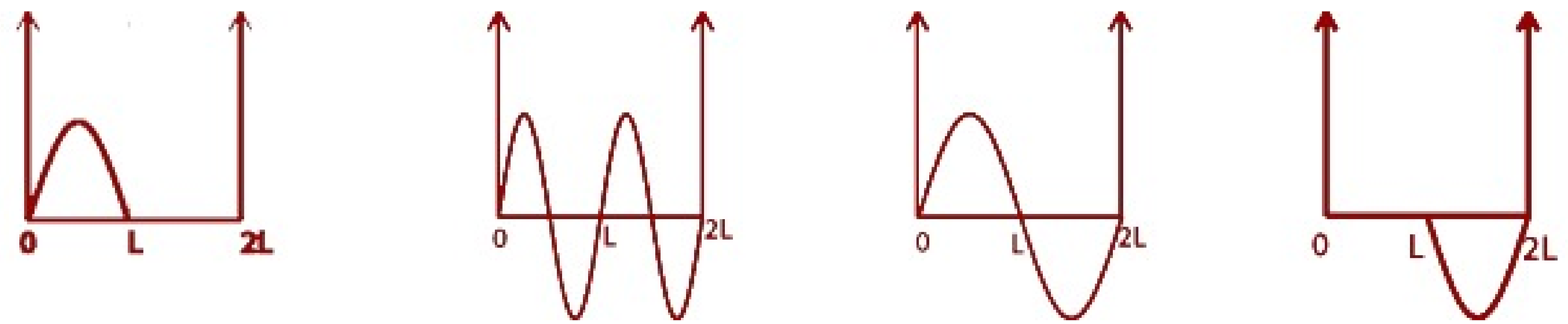
$$\Psi(x,t) = \sum_{n=1}^{N} \varphi_n(x)\chi_n(t) = \sum_{n=1}^{N} \varphi_n(x)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right)$$

Beispiel: nicht-stationärer Zustand des Teilchens im Kasten:



$t = 0$: **anfangs links lokalisiertes Teilchen**

Stationäre & nicht-stationäre Zustände



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

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{k=1}^{K} c_k \, e^{-iE_k t/\hbar} |\varphi_k\rangle \qquad c_k = \langle \varphi_k | \psi(t=0) \rangle$$

$$\psi(x,t) = \sum_{k=1}^{K} c_k \, e^{-iE_k t/\hbar} \varphi_k(x) \qquad c_k = \int dx \, \varphi_k^*(x) \psi(x,0)$$

Überlagerungen und & zeitabhängige Observable

• Benutze die partikuläre Lösung $\Psi(x,t) = \psi_E(x)\exp(-iEt/\hbar)$ zur Berechnung zeitabhängiger Erwartungswerte, z.B.:

$$\begin{aligned}\langle x\rangle_t &= \int dx\,\Psi^*(x,t)\,x\,\Psi(x,t) = \int dx\,\psi_E^*(x)e^{iEt/\hbar}\,x\,\psi_E(x)e^{-iEt/\hbar} \\ &= \int dx\,\psi_E^*(x)x\,\psi_E(x) \longrightarrow \textbf{keine Zeitabhängigkeit!}\end{aligned}$$

• Benutze eine Linearkombination:

$$\Psi(x,t) = a\,\psi_E(x)\exp(-iEt/\hbar) + b\,\psi_{E'}(x)\exp(-iE't/\hbar)$$

$$\begin{aligned}\langle x\rangle_t &= |a|^2\int dx\;x\,|\psi_E(x)|^2 + |b|^2\int dx\;x\,|\psi_{E'}(x)|^2 \\ &\quad +2\mathrm{Re}(a^*b)\int dx\;x\,\psi_E^*(x)\psi_{E'}(x)e^{-i(E'-E)t/\hbar}\end{aligned}$$

Die Zeitabhängigkeit resultiert aus dem Interferenzterm!