

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

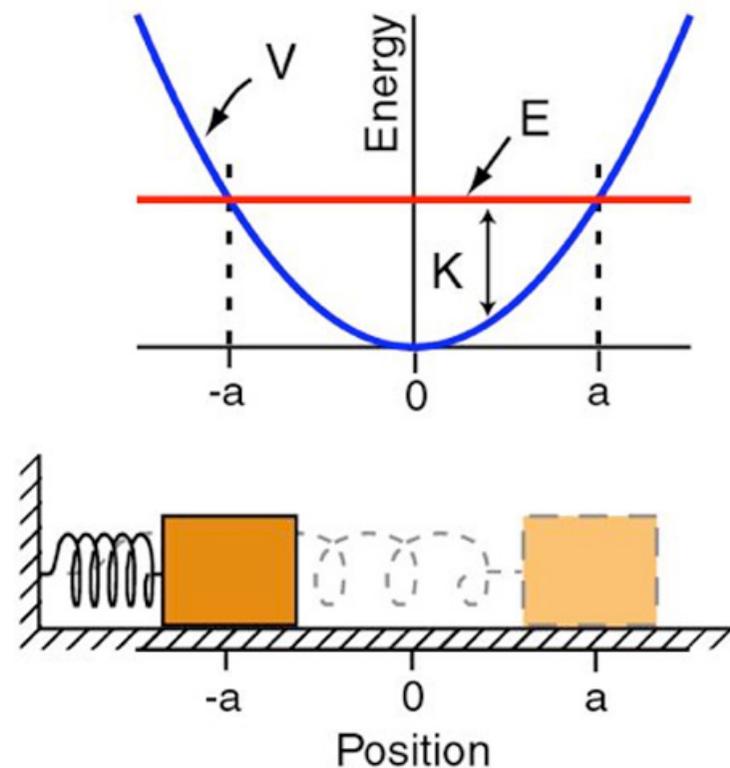
Web site: <http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1>

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	$\frac{\hat{l}_z^2}{2I}\Psi = E\Psi$	$\Psi(\phi) = \Psi(\phi + 2\pi)$	$E_m = \frac{m^2 \hbar^2}{2I}$	$\Psi_m(\phi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\phi}$
freies Teilchen auf Kugel	$\frac{\hat{l}^2}{2I}\Psi = E\Psi$	$\Psi(\theta, \phi) = \Psi(\theta, \phi + 2\pi)$ $\Psi(\theta, \phi) = \Psi(\theta + 2\pi, \phi)$	$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$	$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$ $\Theta =$ 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

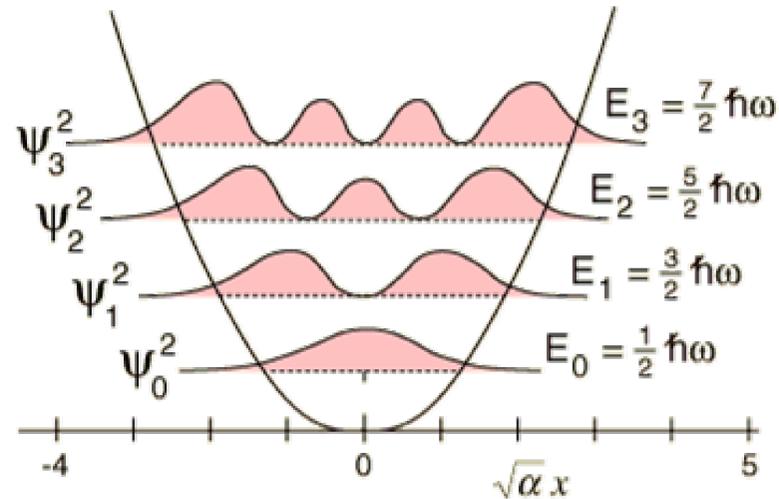
$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad \hat{l}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

Harmonischer Oszillator – Klassische Mechanik



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

Harmonischer Oszillator – Quantenmechanik



- $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad k = m\omega^2$

- **Eigenfunktionen & Eigenwerte:**

$$\varphi_n(x) = N_n H_n(y) \exp(-y^2/2) ; \quad y = (m\omega/\hbar)^{1/2}x ; \quad N_n = (1/2^n n! \pi^{1/2})^{1/2}$$

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Harmonischer Oszillator / Forts.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad k = m\omega^2$$

Definiere:

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad ; \quad \epsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

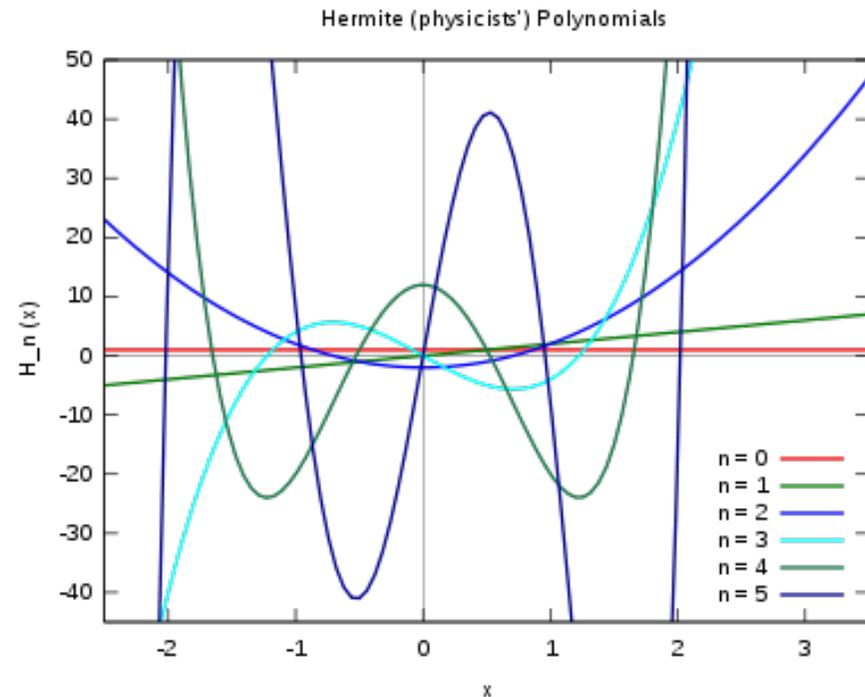
so dass:

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + (\epsilon - \xi^2)\psi(\xi) = 0$$

Mit dem Ansatz:

$$\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} \varphi(\xi)$$

erhält man die **Hermiteische DGL**: $\varphi''(\xi) - 2\xi\varphi'(\xi) + (\epsilon - 1)\varphi(\xi) = 0$



Hermitesche Differentialgleichung

$$\varphi''(\xi) - 2\xi\varphi'(\xi) + (\epsilon - 1)\varphi(\xi) = 0$$

Lösungen existieren nur, wenn ϵ ganzzahlige, ungerade Werte annimmt:

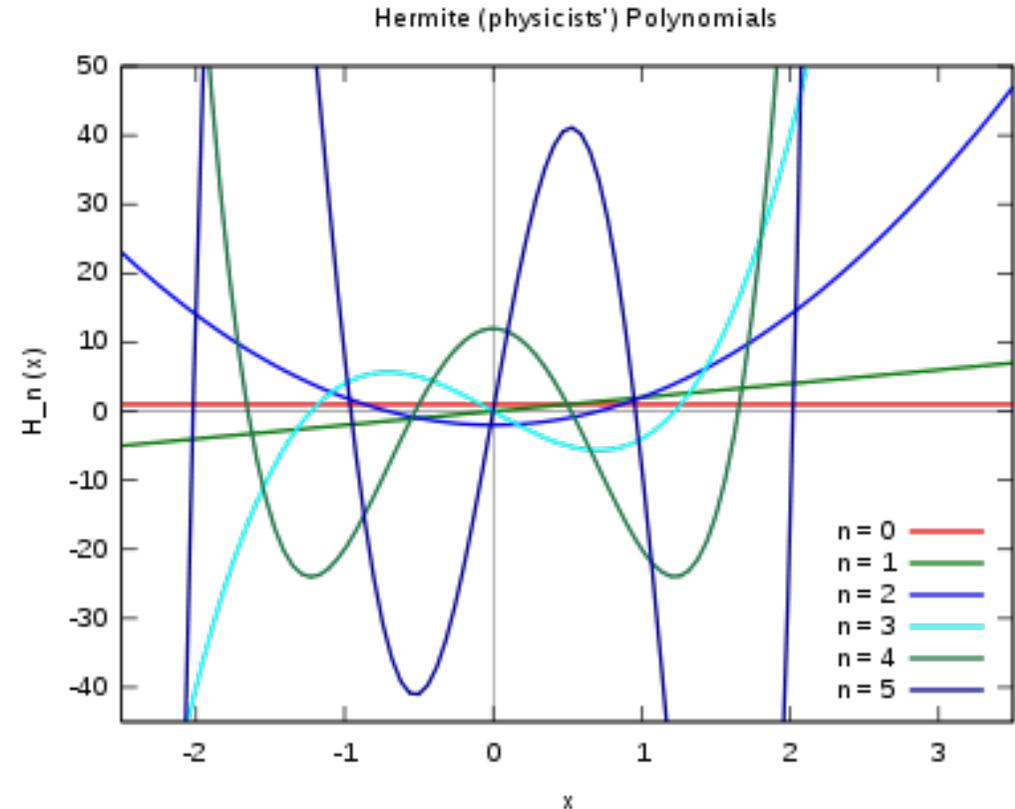
$$\epsilon = 2n + 1 \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Wg. $\epsilon = 2E/(\hbar\omega)$ erhalten wir folgende **quantisierte Energien**:

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Hermite-Polynome

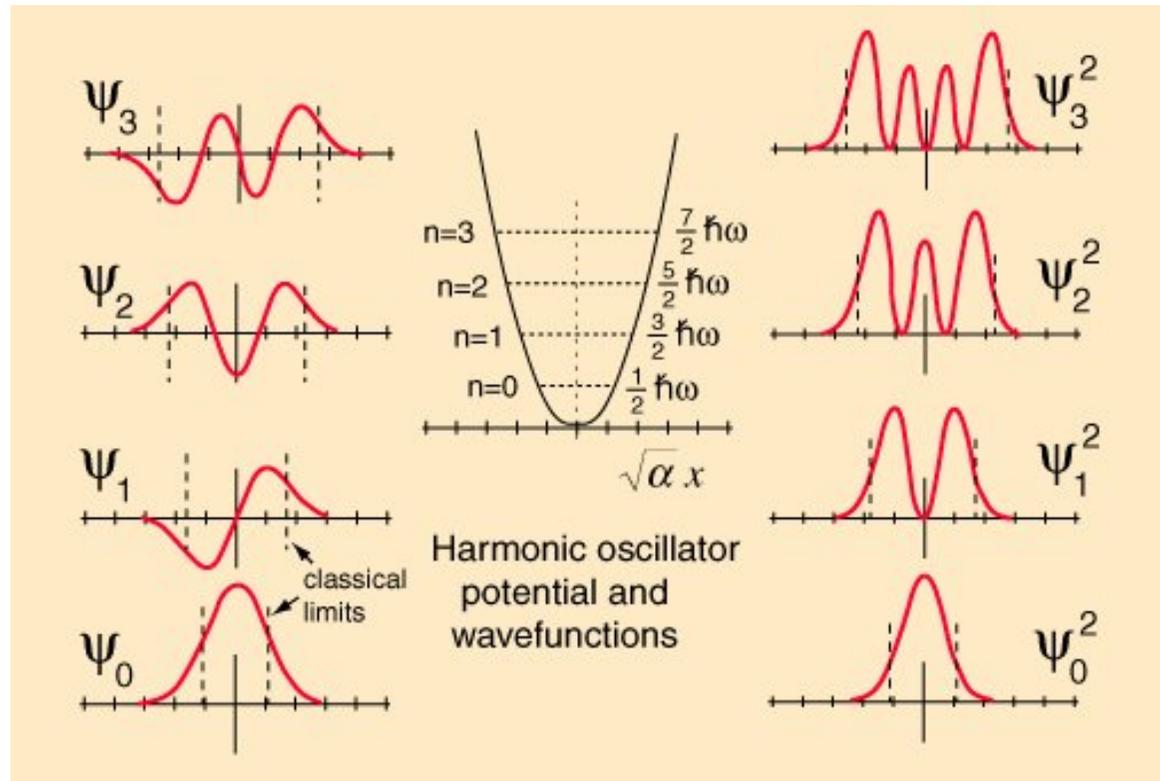
n	$H_n(y)$	E_n
0	1	$\frac{1}{2}\hbar\omega$
1	$2y$	$\frac{3}{2}\hbar\omega$
2	$4y^2 - 2$	$\frac{5}{2}\hbar\omega$
3	$8y^3 - 12y$	$\frac{7}{2}\hbar\omega$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$	$\frac{9}{2}\hbar\omega$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$	$\frac{11}{2}\hbar\omega$



- **Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators:**

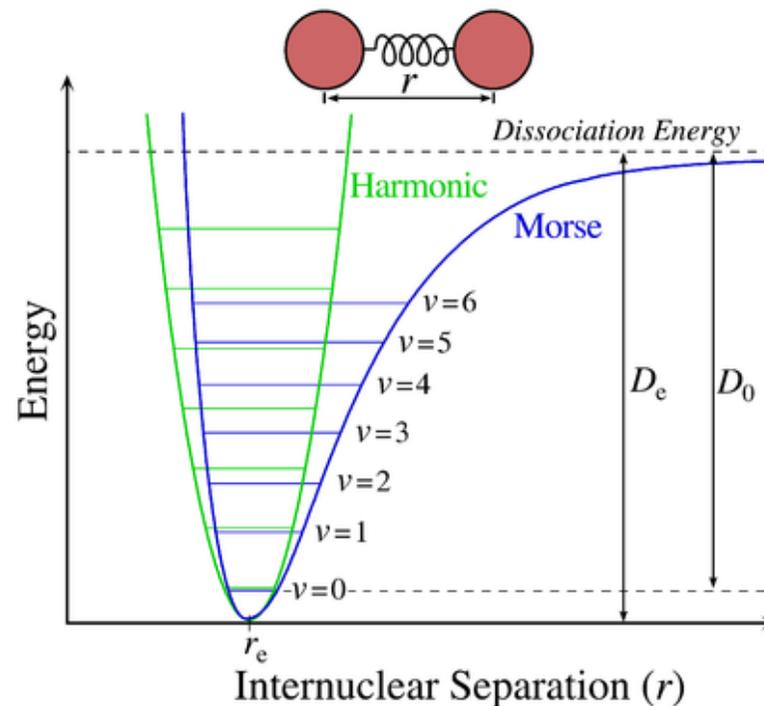
$$\psi_n(x) = N_n H_n(y) \exp(-y^2/2) ; \quad y = (m\omega/\hbar)^{1/2} x ; \quad N_n = (1/2^n n! \pi^{1/2})^{1/2}$$

Eigenfunktionen/Eigenwerte



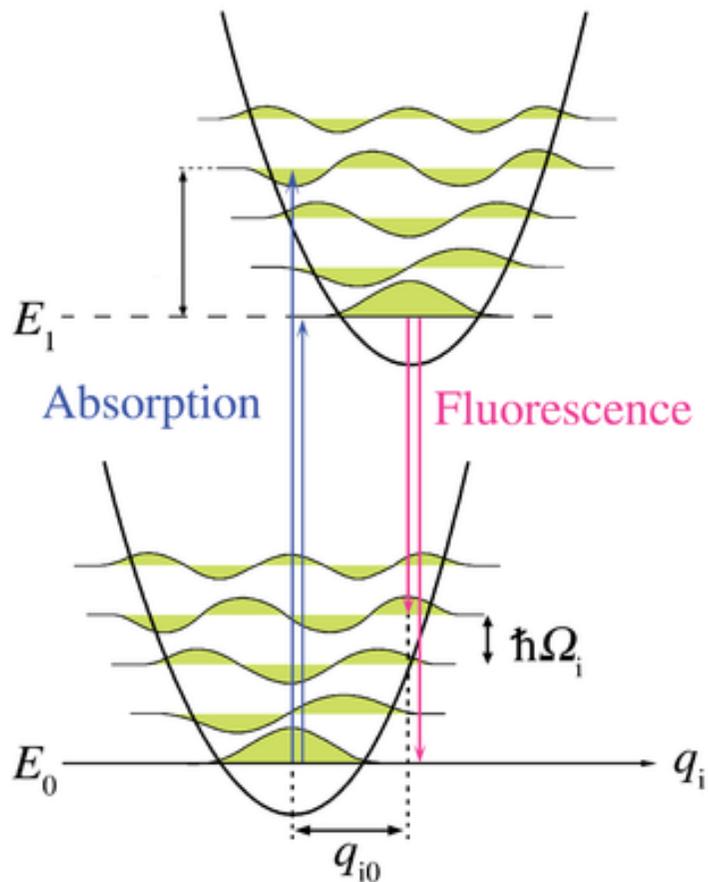
- Eigenwerte sind äquidistant: $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$
- Nullpunktsenergie (zero point energy): $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$

Schwingendes Molekül: Morse-Oszillator



- anharmonisches Potential: $V(x) = D_e(1 - e^{-\alpha x})^2$
- Infrarot-Spektroskopie: erlaubte Übergänge $\nu \rightarrow \nu \pm 1$
- harmonischer Oszillator: alle Übergänge weisen dieselbe Energie auf
- Morse-Oszillator: Übergangsenergie nimmt als Funktion von ν ab

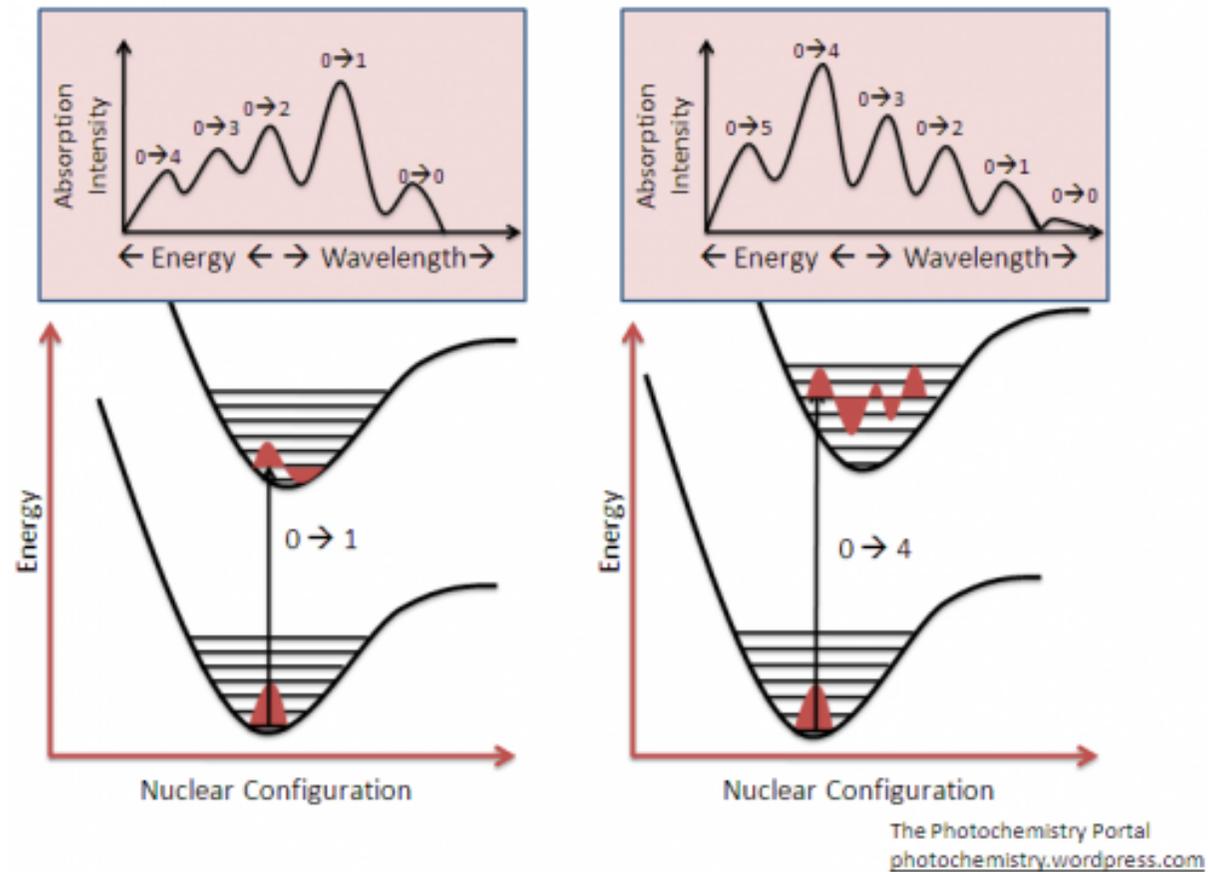
Photochemie: Absorption & Fluoreszenz



elektronisch angeregter Zustand

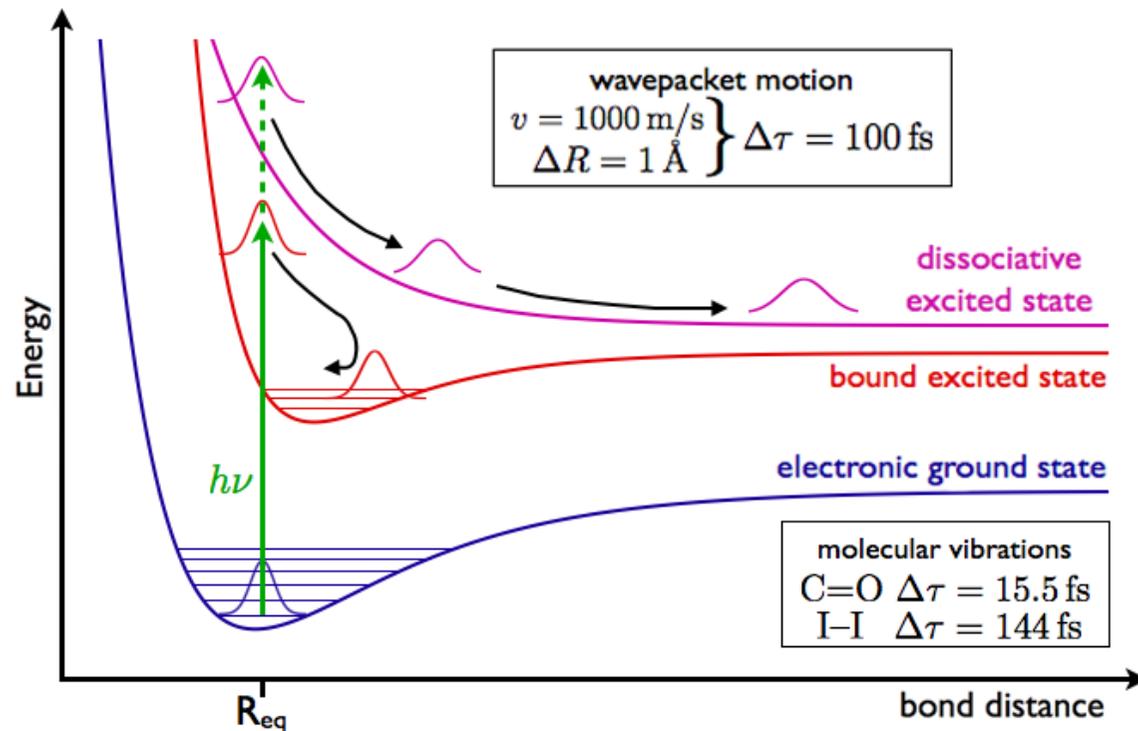
elektronischer Grundzustand

Franck-Condon Absorptionsspektrum



- Übergänge zwischen “vibronischen” Zuständen

Zeitaufgelöste Laserexperimente: nicht-stationäre Zustände (Wellenpakete)



- vertikaler Übergang: Kerngeometrie unverändert
- Wellenpaket = Überlagerungszustand $\psi(x, t = 0) = \sum_n c_n \varphi_n(x)$.

Gaussches Wellenpaket in harmonischem Potential

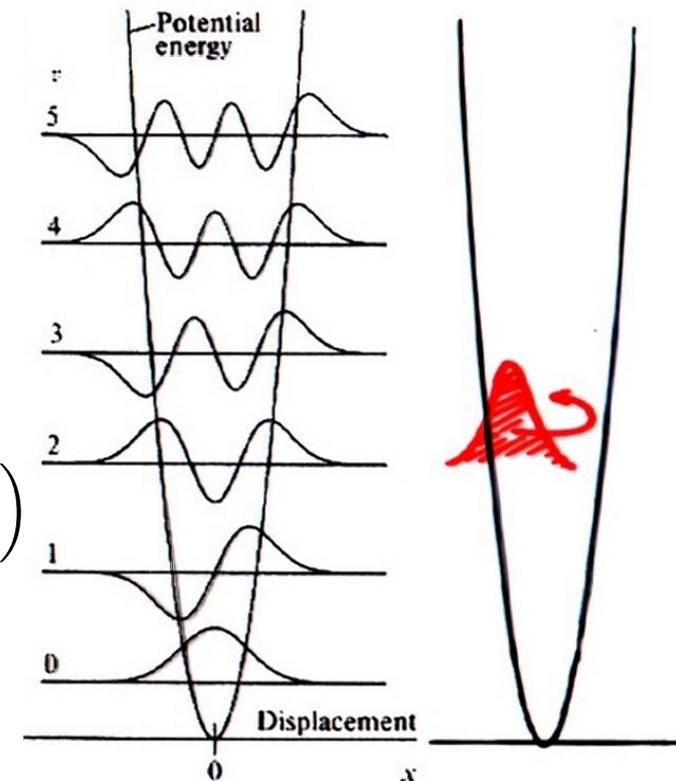
- $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad k = m\omega^2$

- nicht-stationärer Zustand:

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n \varphi_n(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hbar \omega (n + 1/2) t\right)$$

- Wellenpaket zum Zeitpunkt $t = mT$
wobei $T = 2\pi/\omega$ die klassische Periode ist:

$$\begin{aligned} \Psi(x, t = mT) &= \sum_n a_n \varphi_n(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hbar \omega (n + 1/2) mT\right) \\ &= \exp(-i2\pi m(n + 1/2)) \Psi(x, 0) = (-1)^m \Psi(x, 0) \end{aligned}$$



- das Wellenpaket oszilliert mit der klassischen Periode T !