Physikalische Chemie II 09.11.18 Freitag

Postulat V:

Die Zeitabhäng. der Fkt $\Psi(q,t)$ ~~gegeben~~ gegeben ist

$$\boxed{\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}}$$ "zeitabhängige Schrödingergleichung"

↳ keine Eigenwertgleichung!

Satz: Ist $\hat{H}$ zeitunabh., dann geht zeitabh. SG in die zeitunab. SG über!

Ansatz $\Psi(q,t) = \Psi_0(q)\, f(t)$

$$f(t)\,\hat{H}\,\Psi_0(q,t) = \Psi_0(q)\, i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} \quad \Big|\cdot \Psi_0(q)\, f(t)$$

$$\frac{\hat{H}\,\Psi_0(q)}{\Psi_0(q)} = \frac{i\hbar}{f(t)}\,\frac{\partial f(t)}{\partial t} = \text{konst.}$$

$$\frac{\hat{H}\,\Psi_0(q)}{\Psi_0(q)} = \text{konst} \longrightarrow \hat{H}\,\Psi_0(q) = \text{konst.}\,\Psi_0(q)$$

$$\boxed{\hat{H}\Psi_0(q) = E_0\,\Psi_0(q)}$$

2 Gleichung

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\,\frac{\partial f(t)}{\partial t} = \text{konst} = E_0$$

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E_0\, f(t) \qquad \text{Lsg.}\; f(t) \cdot e^{-\frac{iE_0 t}{\hbar}}$$

Ist $\hat{H}$ zeitunabh., führt Produktansatz zu zeitunabh. SG

$$\boxed{\Psi(q,t) = \Psi_0(q)\, e^{-\frac{iE_0 t}{\hbar}}}$$

Physikalische Chemie II

09.11.18
Freitag

Postulat V:

Die Zeitabhä. der Fkt. $\Psi(q,t)$ ~~gegeben~~ gegeben ist

$$\boxed{\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}}$$ „zeitabhängige Schrödingergleichung"

↳ Keine Eigenwertgleichung!

Satz: Ist $\hat{H}$ zeitunabh., dann geht zeitabh. SG in die zeitunab. SG über!

Ansatz $\Psi(q,t) = \Psi_0(q)\, f(t)$

$$f(t)\, \hat{H}\, \Psi_0(q,t) = \Psi_0(q)\, i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} \quad \Big|\, : \Psi_0(q)\, f(t)$$

$$\frac{\hat{H}\, \Psi_0(q)}{\Psi_0(q)} = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \text{konst.}$$

$$\frac{\hat{H}\, \Psi_0(q)}{\Psi_0(q)} = \text{konst} \longrightarrow \hat{H}\, \Psi_0(q) = \text{konst} \cdot \Psi_0(q)$$

$$\boxed{\hat{H}\Psi_0(q) = E_0\, \Psi_0(q)}$$

2 Gleichung

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \text{konst} = E_0$$

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E_0 f(t) \qquad \text{Lsg: } f(t) = e^{-\frac{iE_0 t}{\hbar}}$$

Ist $\hat{H}$ zeitunabh., führt Produktansatz zu zeitunabh SG

$$\boxed{\Psi(q,t) = \Psi_0(q)\, e^{-\frac{iE_0 t}{\hbar}}}$$

stationärer Zustand: $\Psi^*(q,t)\,\Psi(q,t)$

$$= \Psi_0^*(q)\,\Psi_0(q) \cdot \underbrace{e^{-\frac{E_0 t i}{\hbar}}\, e^{\frac{i E_0 t}{\hbar}}}_{=1}$$

→ **Spin**: Nichtklass. Freiheitsgrad

↳ exp.: Goudsmit und Uhlenbeck 1925

↳ viele Linien in Spektren, zeigen Aufspaltungen, die durch bisherige Postulate nicht erklärt werden können

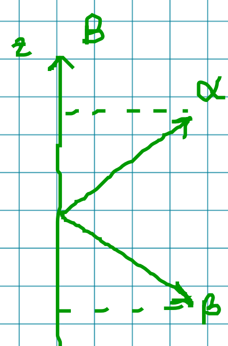
z.B. Na-Doublet (589,0 und 589,6 nm)

Postulat VI Das e^- besitzt:

$\boxed{\begin{array}{l} 1)\ \text{Drehimpuls } \tfrac{1}{2}\hbar \\ 2)\ \text{magnetisches Moment } \mu_B = \dfrac{e\hbar}{2m_e} \end{array}}$

Spin-Quantenzahl $s = \frac{1}{2}$

„Bohrsches Magneton"



Wechselwirkung magnetische Moment

Moment mit Feld → Aufspaltung

quantenmech.: Spin. Op. $\hat{S}_z$

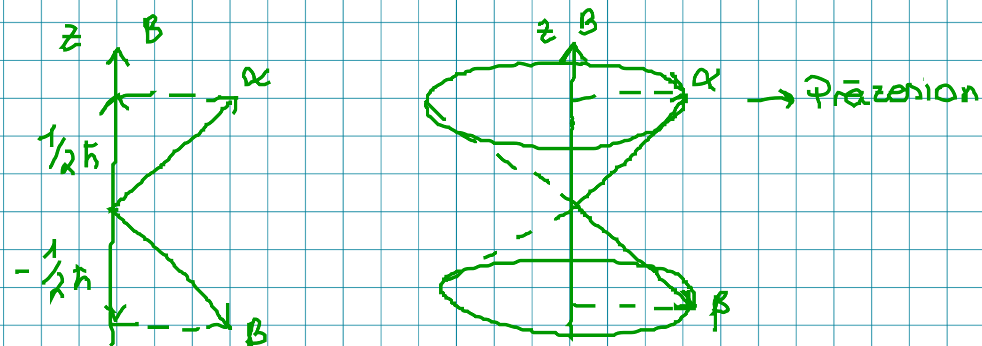
↳ Für einzelnes e^- → 2 Eigenfunktion: α, β

→ 2 Eigenwerte: $\pm \frac{1}{2}\hbar$

$$\boxed{\begin{aligned}\hat{S}_z\,\alpha &= \tfrac{1}{2}\hbar\,\alpha \\ \hat{S}_z\,\beta &= -\tfrac{1}{2}\hbar\,\beta\end{aligned}}$$

$m_s = +/- \frac{1}{2}$

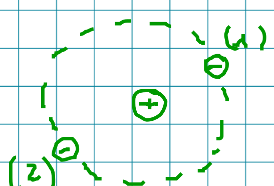
Eigenwert $m_s \hbar$ (Magnetische Spinquantenzahl $= m_s$)



Fermionen: Spin ½ z.B.: e^-, Protonen

Bosonen: ~~ganzah~~ ganzzahligen Spin z.B. Photonen, ^4He

Pauli-Prinzip: 1925



2 Teilchen (identisch) z.B. $2e^-$ (He)

Ansatz: $\Psi = \Psi_1(1)\,\Psi_2(2)$

aber: Teilchen sind identisch!

Zulässige WF

symm. Linearkombination $\Psi_+ = c\left[\Psi_1(1)\Psi_2(2) + \Psi_2(1)\Psi_1(2)\right]$

antisymm. Linearkombination $\Psi_- = c\left[\Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_2(1)\Psi_1(2)\right]$

Postulat VII: „Pauli-Prinzip"

Die WF von Fermionen (Spin ½) sind antisymm. bzgl. einer Vertauschung der Koord. zweier Teilchen entspr. sind WF von Bosonen symm.

z.B.: 2e^- in denselben Zustand!

$$\Psi_- = c\left[\cancel{\Psi_1}\ \Psi_1(1)\,\Psi_1(2) - \Psi_1(2)\,\Psi_1(1)\right] = 0$$ → nicht interpretierbar

$$\int \Psi_-^* \Psi_-\, d\tau = 0$$

2.4 Beispiele

a) DGL einer schwingenden Saite

$$\boxed{\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}}$$ 1 dim. Wellengleichung

y = Auslenkung Saite ; x = Koord. entlang Saite ; $v = \lambda\nu$ Ausbreitungsgeschw.

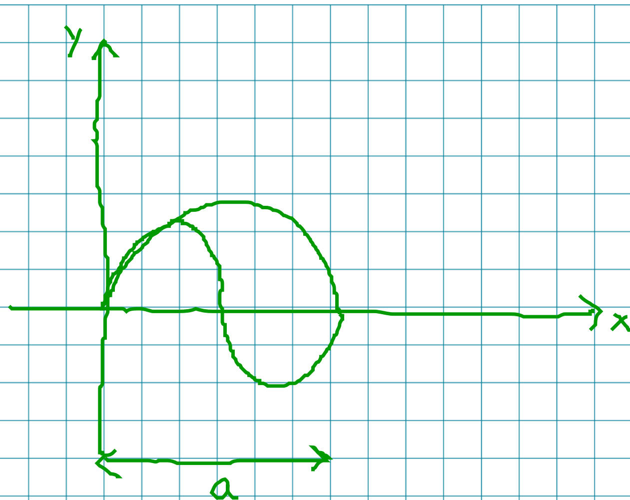
LSG ~~y=f(x)~~ $y = f(x)\, e^{i2\pi\nu t}$

$$\boxed{\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi\nu^2}{v^2} f(x)}$$

Lsg.: $f(x) = A \sin\sqrt{p}\, x$

$$p = \frac{4\pi\nu^2}{v^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}$$

keine Einschränkung p-Werte!



Randbedingungen:

$$f(0) = 0 = A \sin \sqrt{p} \cdot 0$$

$$f(a) = 0 = A \sin \sqrt{p} \cdot a = 0$$

$$\sqrt{p} \cdot a = n\pi$$

$$\boxed{p = \frac{n^2 \pi^2}{a^2}}$$

Deutung:

$$p = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}$$

$$\frac{n^2}{a^2} = \frac{4}{\lambda^2}$$

$$\hookrightarrow \boxed{a = n \frac{\lambda}{2}} \quad n = 1, 2, 3 \ldots$$

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x) \qquad \lambda = \frac{h}{p}$$

$$= -\frac{4\pi^2}{h^2} p^2 f(x)$$

$$= -\frac{p^2}{\hbar^2} f(x) \qquad p^2 = 2mT = 2m(E-V)$$

$$= -\frac{2m(E-V)}{\hbar^2} f(x)$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + V f(x) = E f(x)}$$