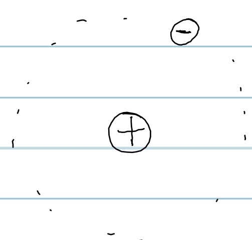
Vorlesung 01.11.2013

Filmtipp: Max Planck u. die Quantenphysik

Bohrsches Modell

Anwendung auf H-Atom → quantitative Beschreibung von Spektren



Coulombkraft = Zentrifugalkraft

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

stabile Bahnen: $L = mvr = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \ldots$

Radius der stabilen Bahnen

$$e^2 = \frac{mv^2r^2}{r} = \frac{m^2v^2r^2}{mr} = \frac{n^2\hbar^2}{mr}$$

$$\hookrightarrow \boxed{r_n = \frac{n^2\hbar^2}{e^2 m}} \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

$$r_1(H) = \frac{\hbar^2}{e^2 m} = 5.3 \cdot 10^{-11} m = 0.53 Å = a_0$$

Energiezustände

$E_{ges} = T + V$

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{e^2}{r} \qquad V = -\int_{-\infty}^{r} F\,d\cancel{x}r = \int_{-\infty}^{r} \frac{e^2}{r^2}\,dr = -\frac{e^2}{r}$$

$$E_{ges} = T + V = \frac{1}{2}\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{r}$$

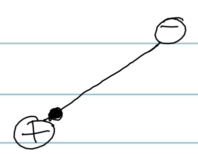
$$\boxed{E_n = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2}} \qquad n = 1,2,3,\ldots$$

Spektren:

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{me^4}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad n_2 > n_1$$

$$\frac{h\nu}{hc} = \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \underbrace{\frac{me^4}{2\hbar^2 hc}}_{R_H}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

R_H = Rydberg-Konstante
$= 109\,737\ \mathrm{cm}^{-1}$



Kern bewegt sich mit

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_p}{m_e + m_p} \longrightarrow R_H = 109677\ \mathrm{cm}^{-1}\ (\text{exp.})$$

<u>Versagen BM</u>

1) H-Atom ist kugelsymm.
2) He-Spektrum ($2e^-$)
3) Molekül-Spektren
4) Chem. Bindung

Heisenberg (1926) $\rightarrow$ Matrizenmechanik

Schrödinger (1926) $\rightarrow$ Wellenmechanik

2.3 Postulate

Postulat I:

a) Jeder Zustand des Systems aus N Partikeln wird durch eine Funktion $\Psi(q_1, \ldots, q_{3N}, t)$ beschrieben.

b) Größe $\Psi^*\Psi$ ist prop. der Wahrscheinlichkeit, q_1 zw. q_1 und. $q_1 + dq_1$ etc. zur Zeit t zu finden.

$\Psi(q_1, \ldots, q_{3N}, t)$: zeitabhängige Wellenfkt.

$\psi(q_1, \ldots, q_{3N})$: zeitunabhängige Wellenfkt. Beschreibung eines stationären Systems

Ψ enthält gesamte Info über System

Ψ kann komplex sein $\rightarrow$ nicht anschaulich

$\Psi^*\Psi$ ist immer reell!

$z = a + ib \quad z^* = a - ib$

$z^* z = (a - ib)(a + ib) = a^2 - i^2 b^2 = a^2 + b^2 = |z|^2 \quad |z| = \sqrt{a}$

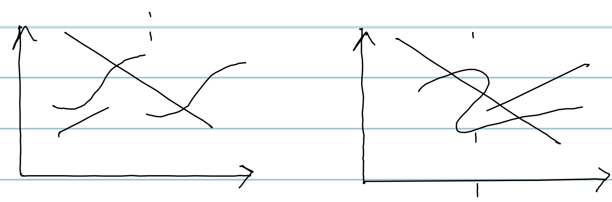
Bornsche Deutung $\Psi^*\Psi = |\Psi|^2$ (1926)

z.B. H-Atom

$\Psi^*\Psi d\tau$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, das e^- im Volumenelement $d\tau$ zu finden.

Konsequenzen der Bornschen Deutung

1) Ψ-Fkt muss stetig sein
2) -"- -"- eindeutig -"-
3) Quadrat der Ψ-Fkt muss integrierbar sein



$$\int_{\text{Raum}} \Psi^* \Psi \, d\tau = \text{endlich}$$

Normierung

$$\boxed{\int_{\text{Raum}} \Psi^* \Psi \, d\tau = 1}$$

Mathematische Betrachtung: Operatoren

Def: lineare Operatoren

1) $\hat{P}(f+g) = \hat{P}f + \hat{P}g$
2) $\hat{P}af = a\hat{P}f$

Bsp 1: ist $\frac{d}{dx}$ lin. Op.?

$$\frac{d}{dx}(f+g) = \frac{df}{dx} + \frac{dg}{dx}$$

$$\frac{d}{dx}(af) = a\frac{df}{dx}$$

Bsp 2: ist $\sqrt{\ }$ lin. Op?

$$\sqrt{2+2} = \sqrt{4} = 2 \neq \sqrt{2} + \sqrt{2} = 1{,}41\ldots + 1{,}41\ldots$$

Def: hermitescher Operator $\hat{\alpha}$

$$\boxed{\int \psi_i^* \hat{\alpha}\, \psi_j \, d\tau \equiv \int \psi_j \hat{\alpha}^* \psi_i^* \, d\tau}$$

z.B. $\hat{\alpha} = i \frac{d}{dx} \longrightarrow \hat{\alpha}^* = -i \frac{d}{dx}$

$\psi_i = e^{ikx} \longrightarrow \psi_i^* = e^{-ikx}$

$$\langle \psi_i | \hat{\alpha} | \psi_j \rangle \equiv \langle \psi_j | \hat{\alpha} | \psi_i \rangle^*$$

mit $\int \psi^* \psi \, d\tau = \langle \psi | \psi \rangle$

$\langle \psi |$ bra $\qquad | \psi \rangle$ ket

Satz: hermitesche Op. besitzen reelle Eigenwerte!

Bsp: $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$ Ist $\hat{O} = i \frac{d}{dx}$ hermitesch?

$[0, L]$

$$\int_0^L \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx} \left(i \frac{d}{dx}\right) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} dx \overset{?}{=} \int_0^L \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left(-i \frac{d}{dx}\right) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx} dx$$

$$\frac{1}{L} \int_0^L e^{-ikx} (i^2 k) e^{ikx} dx = \frac{1}{L} \int_0^L e^{ikx} (i^2 k) e^{-ikx} dx$$

Eigenwertgleichung eines Operators

$$\boxed{\underset{\text{Op.}}{\hat{P}}(q_i)\, \underset{\text{(Eigen-) Fkt.}}{f(q_i)} = \underset{\text{Eigenwert}}{p}\, \underset{\text{Fkt.}}{f(q_i)}}$$

Bsp. 1 $\hat{p}(x) = i\frac{d}{dx}$ $f(x) = e^{ikx}$

$$i\frac{d}{dx}e^{ikx} = \underbrace{i^2k}_{\text{Eigenwert}}e^{ikx}$$

Bsp 2: zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\boxed{\hat{H}\Psi = E\Psi}$$

Hamilton-Operator

Eigen-funktion

Energieeigenwert

Eigenfkt.