Physikalische Chemie II

08 Nov 2018
Donnerstag

Wiederholung von Freitag 02.11.18:

Postulat I   Zustand des Systems. $\Psi(q_1, \dots q_{3N}, t)$

Dehnung von Ψ $\Psi^* \Psi d\tau$

Postulat II. Zu jeder ~~Beob~~ beobachtbaren Eigenschaft („observable")

existiert ein linearer, hermitischer Operator

Observable	Operator
t	t
q	q
p_x	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
E	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

Die physikalischen Eigenschaften der Observablen ergeben sich aus mathematischen Eigenschaften der Operatoren

→ Übersetzungsvorschrift

Im klassischen Ausdruck der Observablen ersetzt man die Variablen q, p, t durch den entsprechenden Operator.

1. Beispiel. Operator für Gesamtenergie

$$H(p,q) = T(p) + V(q) = \frac{p^2}{2m} + V(q)$$

$$\hookrightarrow \hat{H} = \frac{1}{2m}\left\{\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)^2\right\} + V(\hat{x},\hat{y},\hat{z})$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x,y,z) \Bigg\} \text{„Hamilton-Operator"}$$

Physikalische Chemie II

08. Nov. 2018
Donnerstag

Wiederholung von Freitag 02.11.18:

Postulat I: Zustand des Systems: $\psi(q_1 \ldots q_{3N}, t)$

Dehnung von ψ $\quad \psi^* \psi \, d\tau$

Postulat II: Zu jeder ~~Beob~~ beobachtbaren Eigenschaft („observable")

existiert ein linearer, hermitischer Operator:

Observable	Operator
t	t
q	q
p_x	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
E	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

Die physikalischen Eigenschaften der Observablen ergeben sich aus mathematischen Eigenschaften der Operatoren

→ Übersetzungsvorschrift

Im klassischen Ausdruck der Observablen ersetzt man die Variablen q, p, t durch den entsprechenden Operator.

1. Beispiel: Operator für Gesamtenergie

$$H(p,q) = T(p) + V(q) = \frac{p^2}{2m} + V(q)$$

$$\hookrightarrow \hat{H} = \frac{1}{2m}\left\{\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)^2\right\} + V(\hat{x},\hat{y},\hat{z})$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x,y,z)$$

„Hamilton-Operator"

→ abgekürzt

$$H = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + V(q) \qquad \vec{p} \longrightarrow -i\hbar\,\mathrm{grad} = -i\hbar\nabla$$

↳ $$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(q)}$$

∇ Nabla-Operator $= \vec{i}\,\frac{\partial}{\partial x} + \vec{j}\,\frac{\partial}{\partial y} + \vec{k}\,\frac{\partial}{\partial z}$

$\nabla^2 = \Delta \equiv$ Laplace-Operator $= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

2 Beispiel: Zwei Teilchen der Massen m_1, m_2: $\hat{H}$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

3 Beispiel $\hat{H}$ für 1dim harmonischer Schwingung

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

Tabelle:

	Observable		Operator
Ort	x	$\hat{x}$	x
	$\vec{r}$	$\hat{\vec{r}}$	$\vec{r}$
Impuls	p_x	$\hat{p}_x$	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
	$\vec{p}$	$\hat{\vec{p}}$	$-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z}\right)$
kinetische Energie	T_x	$\hat{T}_x$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$
Potentielle Energie	$V(x)$	$V(\hat{x})$	$V(x)$
	$V(x,y,z)$	$V(\hat{x},\hat{y},\hat{z})$	$V(x,y,z)$
Gesamtenergie	E	$\hat{H}$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla + V(x,y,z)$
Energie	E	$\hat{E}$	$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$

Postulat III.

Es sei $\hat{\alpha}$ der Operator zu einer Observablen α und gebe es einen Satz ident. Theorem. zur Beschr. des Zustands des Systems (Ψ_s).

Ψ_j sei eine Eigenfkt von $\hat{\alpha}$, d.h.

$$\boxed{\hat{\alpha}\Psi_s = a_s \Psi_s}$$ a_s = Zahl

Eigenfkt Eigenwert

Misst man die zu $\hat{\alpha}$ gehörende Observable, erhält man immer a_s (Eigenwert)

Beispiel: Energiemessung

$$\boxed{\hat{H}\Psi = E\Psi}$$ zeitunabhängige Schrödinger Gleichung

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x,y,z)$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi}$$

→ Beispiel H-Atom (1s)

$$\boxed{\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n}$$

1s-Zustand: $\Psi(1s) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$ normiert

→ Details später

Postulat IV:

gegeben: Op. $\hat{\alpha}$ u. ein Satz ident. Systeme (Ψ)

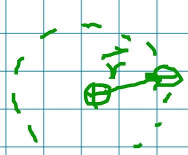
Ψ ist keine Eigenfunktion des Op. $\hat{\alpha}$.

Reihe von Messungen der zu $\hat{\alpha}$ gehörenden Größen α ergibt nicht das gleiche Ergebnis, sondern eine statist. Verteilung mit einem Mittel- o. Erwartungswert.

$$\boxed{\bar{\alpha} = \langle\alpha\rangle = \frac{\langle\Psi|\hat{\alpha}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}}$$

N.B.: $\bar{\alpha}$ ist nun Mittelwert (nicht zeitlich)

→ Beispiel e^--Kern-Abstand (H-Atom)



Bohr $r_1 = a_0 = \frac{h^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e e^2} = 0{,}53\,\text{Å}$

Quantenmechanik $\vec{r}$ = Radialvektor

$$\bar{\vec{r}} = \int_0^\infty \Psi^* \vec{r}\, \Psi\, d\tau$$

$d\tau$ in Polarkoordinaten?

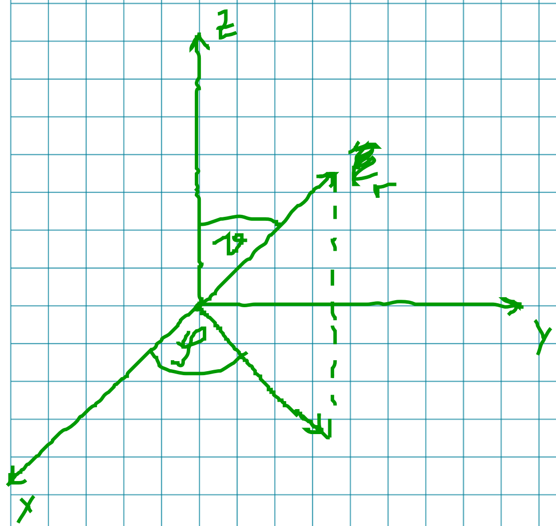
$$\Psi(1s) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

$\hookrightarrow (x,y,z) \xrightarrow{T} (r,\vartheta,\varphi)$

$d\tau = dx\,dy\,dz = |J|\,dr\,d\vartheta\,d\varphi$

Jacobi-Determinante

$$|\hat{J}| = \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(r,\vartheta,\varphi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \vartheta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \vartheta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \vartheta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix}$$



$$\cos\varphi = \frac{x}{e} \quad ; \quad \sin\vartheta = \frac{e}{r}$$

$$d\tau = dx\,dy\,dz = r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi$$

$$\hookrightarrow \bar{r} = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0}\, dr \int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{3}{2} a_0$$