Notiztitel 12.10.2013

PC III – Molekulare Spektroskopie

Zusatzmaterial: QM

A. Wellenfunktion

$\psi(x,y,z,t)$

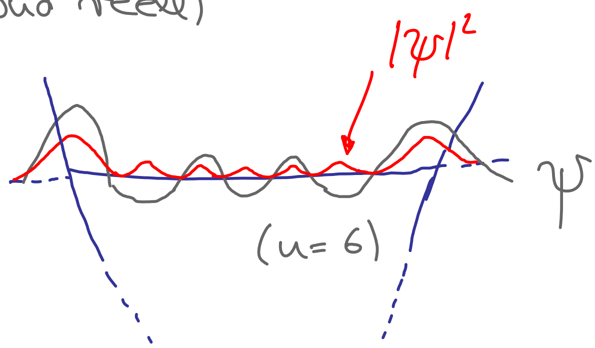
* beschreibt den Zustand eines Moleküls / Teilchens (Elektron, Proton) zu jeder Zeit
* eindeutig, integrabel; stetig differenzierbar

(1) BORN'SCHE INTERPRETATION

$|\psi|^2 = \psi^*\psi$ entspricht räuml. Aufenthaltswahrscheinlichkeit

(Anm.: $\psi^*\psi$ ist immer positiv und reell)

Bsp: harmonischer Oszillator (angeregtes Schwingungsniveau)



(2) NORMIERUNG

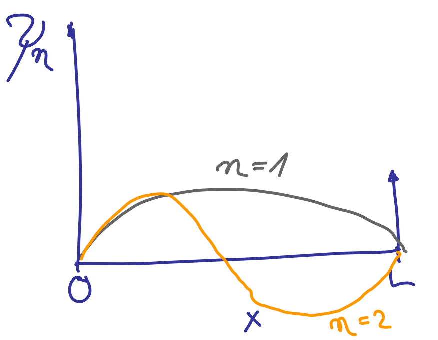
Hintergrund: $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*\psi \, d\tau \overset{!}{=} 1$ (aus BORN; Gesamtwahrscheinlichkeit)

$\Rightarrow$ Ansatz: $N^2 \cdot \int \psi^*\psi \, d\tau = 1$ und $N = \frac{1}{\sqrt{\int \psi^*\psi \, d\tau}}$

(3) TEILCHEN IM 1D-KASTEN

$$\psi_n = \sqrt{2/L} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

n: Quantenzahl; L: Kastenlänge



B. OPERATOREN (→ für jede meßbare physikal. Größe)

↳ wirken auf ψ: $\hat{\Omega}\psi = \omega\psi$

Operator (einer Observablen) — Eigenwert (= Wert einer Observablen)

* Ortsoperator: $\hat{x} = x\cdot$
* Impulsoperator: $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ bzw. $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ (in 3D)
* Energieoperator: (Hamilton) $\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta}_{E_{Kin}} + \underbrace{V(\vec{r})}_{E_{pot}}$ * $\left(\text{mit } \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2\right)$

* Herleitung: $E_{ges} = E_{Kin} + E_{pot} = \frac{m}{2}\vec{v}^2 + V(\vec{r}) = \frac{1}{2m}\cdot\vec{p}^2 + V(\vec{r})$

mit $(\hat{p})^2 = \left(\frac{\hbar}{i}\nabla\right)^2 = -\hbar^2\Delta$: $E_{ges} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$

Erwartungswerte: $\langle\Omega\rangle = \int \psi^* \hat{\Omega}\psi \, d\tau = \langle\psi|\Omega|\psi\rangle$ (Dirac-Notation)

(= gewichteter Mittelwert)

C. UNSCHÄRFE (Heisenberg)

Observablen, die komplementär sind (d.h. $\hat{A}(\hat{B}\psi) \neq \hat{B}(\hat{A}\psi)$), können nicht gleichzeitig mit willkürlicher Genauigkeit bestimmt werden.

Kommutator: $[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

Bsp: $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$ *

↳ $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{1}{2}\left|\langle[\hat{x},\hat{p}_x]\rangle\right| = \frac{\hbar}{2}$ * $\left(\text{mit } \Delta x = \left(\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2\right)^{1/2}\right)$

(* zur Rolle von "i" s. Atkins/Friedman, Kap. 1)

Lebensdauer / Energie - Unschärfe (NICHT: Zeit-Energie!)

$$\tau \cdot \delta E \approx \hbar$$

↳ Lebensdauerverbreiterung bei Spektrallinien

↳ Kurzpuls-Laser

D. SCHRÖDINGER-GLEICHUNG

Zeitunabhängig: $\hat{H}\psi = E\psi$

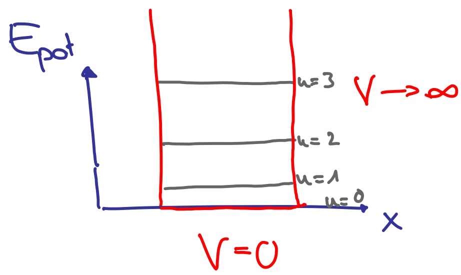
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\psi = E\psi$$

Zeitabhängig: $\hat{H}\psi = i\hbar\frac{d\psi}{dt}$

Zum Nachlesen: Atkins, Kap. 8; Atkins/Friedman, Kap. 1

E. POTENTIALE $V(\vec{r})$

(1) Teilchen im Kasten



(2) Harmonischer Oszillator

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$