Quantenmechanik

Grundlage: Schrödingergleichung.
Hier: zeitunabhängig, nichtrelativistisch, 1 Teilchen, 1 Dimension

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

Kurzschreibweise:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Wie mache ich die Gleichung dimensionsarm ?

$$-\frac{1}{2}\psi'' + \frac{m}{\hbar^2}\left[V(x) - E\right]\psi(x) = 0$$

Lösung der Differentialgleichung sind die Eigenfunktionen (Wellenfunktionen) und die zugehörigen Eigenwerte. Häufig sind diese quantisiert.

Interpretation:

$$|\psi(x)|^2 = \rho(x)$$

Die Wellenfunktion kann komplex sein (Festkörper).

Normierung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$$

Erwartungswert:

$$\langle \hat{q} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\, \hat{q}\, \psi(x)\, dx = q$$

Beispiel: $\langle \hat{H} \rangle_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x)\, \hat{H}\, \psi_n(x)\, dx$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x)\, E_n \psi_n(x)\, dx = E_n \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x)\, \psi_n(x)\, dx = E_n$$

Schrödingergleichung in 3D:

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

mit dem Laplace- oder Nabla-Quadrat-Operator:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta$$

Oft: andere Koordinatensysteme, z.B. sphärische Polarkoordinaten

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{r,\vartheta,\varphi} \psi(r,\vartheta,\varphi) + V(r,\vartheta,\varphi)\, \psi(r,\vartheta,\varphi) = E\, \psi(r,\vartheta,\varphi)$$

Motivation: Separation der Schrödingergleichung mit Hilfe
des Bernoullischen Produktansatzes:

$$\psi(x,y,z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$$
$$\psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r)\, G(\vartheta)\, \Phi(\varphi)$$

Alternativen: Matrizenmechanik, Pfadintegrale

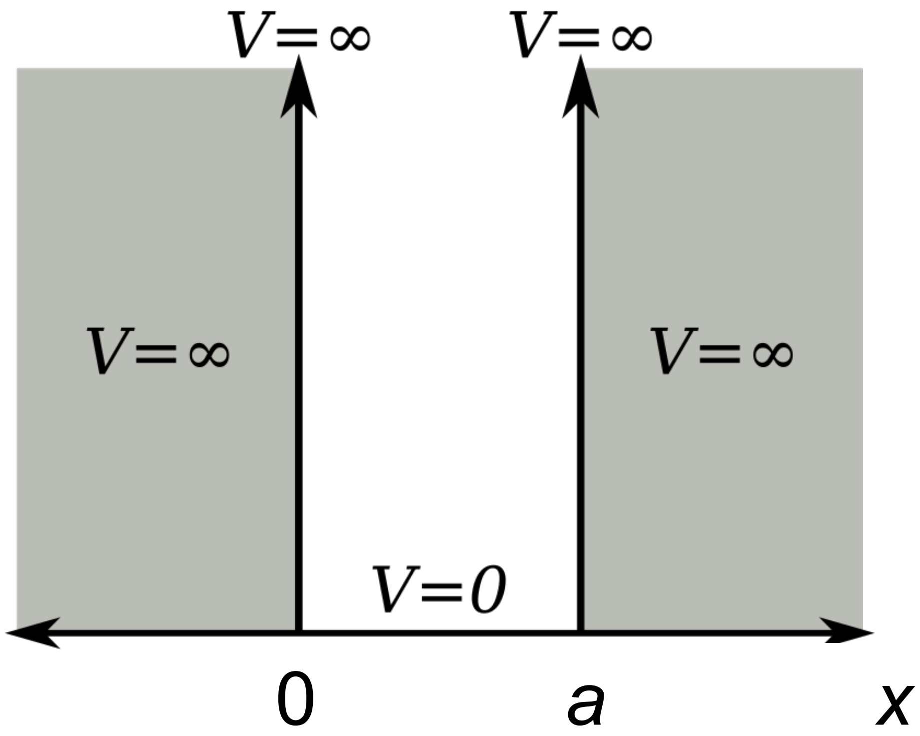
Beispiel: Teilchen im Kasten mit unendlich hohen Potentialwänden

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

oder

$$\psi'' + \frac{2Em_e}{\hbar^2}\psi = 0$$

mit den Randbedingungen ψ(0) = ψ(a) = 0



Lösung:

$$\psi(x) = A \sin(kx)$$

$$\psi''(x) = -Ak^2 \sin(kx)$$

(die cos-Lösung erfüllt die Randbedingungen nicht)

In die Schrödingergleichung eingesetzt:

$$\frac{2m_e E}{\hbar^2} = k^2$$

Die linke Randbedingung ψ(0) = 0 ist immer erfüllt,
die rechte ψ(a) = 0 falls

$$k = \frac{n\pi}{a}$$

Daraus wird:

$$\frac{2m_e E}{\hbar^2} = \frac{n^2 \pi^2}{a^2}$$

Oder

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m_e a^2} \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$$

Dann ist:

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$$|\psi_n|^2 = A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx \doteq 1$$

Stichworte: Normierung, Orthogonalität, Knoten

Einheiten:

1. SI E / kJ mol^{-1} L / m

2. Atomare Einheiten

$$e = \hbar = m_e = 1$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi \longrightarrow -\frac{1}{2}\nabla^2\psi$$

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \longrightarrow 1$$

E: 1 hartree = 27.21 eV = 627 kcal/mol

L: 1 bohr = 0.529 Å

3. Einheiten mit der Größenordnung Eins

E : eV , L : Å

$\frac{\hbar^2}{m_e} = 7.62 \text{ eV Å}^2$, $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 14.0 \text{ eV Å}$

$1 \text{ eV} \simeq 96 \text{ kJ/mol}$, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$