

Theoretische Chemie I

Guido von Rudorff, University of Kassel



vonrudorff@uni-kassel.de



nablachem.org/teaching

Objekt	Schreibweise	Beispiel
Skalar	a	Energie E
Vektor	\mathbf{v}	Position \mathbf{r}
Matrix	\mathbf{A}	Rotationsmatrix \mathbf{R}
Skalarprodukt	$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}$	Projektion $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$
Funktion	$f(x)$	Potential $V(x)$
Operator	\hat{A}	Hamiltonian \hat{H}
Quotient	$ab/cd = \frac{ab}{cd}$	Konstante $h/2\pi$

Klassische und Quantenmechanik

Erstes Newton'sches Gesetz

Ohne Krafteinwirkung geradlinig gleichförmige Bewegung

$$\underset{\substack{\text{Impuls} \\ \text{p}}}{=} = \overset{\substack{\text{Masse} \\ m}}{=} \overset{\substack{\text{Geschwindigkeit} \\ \text{v}}}{=}} \quad (1)$$

Zweites Newton'sches Gesetz

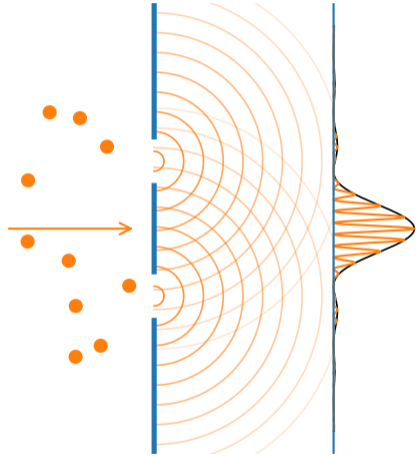
Krafteinwirkung definiert Geschwindigkeit und Richtung

$$\underset{\substack{\text{Kraft} \\ \text{F}}}{=} = \overset{\substack{\text{Beschleunigung} \\ \text{a}}}{=} = m \frac{\underset{\substack{\text{Zeit} \\ dt}}{dv}}{=} = m \frac{\overset{\substack{\text{Position} \\ \text{x}}}{d^2}}{dt^2}} \quad (2)$$

Aufbau

- Elektronen oder Photonen (von links) treffen auf Doppelspalt
- Detektor misst Intensität in Abhängigkeit von Winkel
- Spalte können geschlossen werden
- Wege optional beobachtbar

Experiment kann klassisch *nicht* erklärt werden!



Ein Spalt offen

Nur ein Intensitätspeak

Zwei Spalte offen

Interferenz: Welle

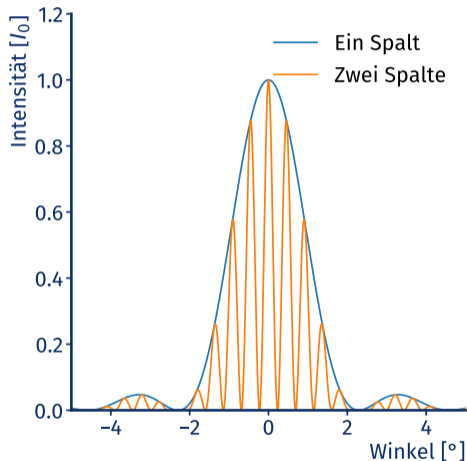
Zwei Spalte, einzelne Elektronen

Interferenz: Welle

Ein Spalt, einzelnen Elektronen

Einzelne messbare Trajektorien: Teilchen

Das Einzelelektron muss mit sich selbst wechselwirken!



Schwarzkörper

- Absorbiert Strahlung jeder Wellenlänge
- Emission hängt nur an Temperatur (z.B. Temperaturangaben an Lampen)

Rayleigh-Jeans-Modell

- alle Strahlungsenergien erlaubt
- Monotone Emission

$$E(\lambda) = \frac{c k T}{\lambda^4} \quad (3)$$

Boltzmann-Konstante k Temperatur T
Wellenlänge λ Lichtgeschwindigkeit c

Planck'sches Modell

- diskrete Energien, Vielfaches von h
- h erhalten durch Vergleich mit Experiment

$$E(\lambda) = \frac{h c^2}{\lambda^5 (\exp(hc/\lambda k T) - 1)} \quad (4)$$

Planck'sche Konstante h Lichtgeschwindigkeit c
Wellenlänge λ Boltzmann-Konstante k Temperatur T

Definition

- Elektronen *sowohl* Teilchen als auch Welle
- Nicht separierbar

de Broglie-Wellenlänge

- Analogie von Photon abgeleitet
- Längenskala des Wellencharacters
- $p(\lambda)$ Postulat, keine Herleitung

$$\lambda = \frac{h}{m v} \quad (5)$$

Planck'sche Konstante

de Broglie-Wellenlänge

Masse

Geschwindigkeit

$$E = m c^2 \quad (6)$$

Lichtgeschwindigkeit

Energie

$$E = p c \Rightarrow p = \frac{E}{c} \quad p(\lambda) = \frac{h}{\lambda} \quad (7)$$

Impuls

Idee

- Elektronen (negativ) auf Kreisbahnen um Atomkern (positiv)
- Analog zu Planeten (Kepler)
- Nutzt Rutherford: viel leerer Raum

Coulomb-Kraft

$$|F_C| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (8)$$

Elektronenladung
Abstand Elektron-Kern
Elektrische Feldkonstante

Zentrifugalkraft

$$|F_Z| = \frac{m_e v^2}{r} \quad (9)$$

Elektronenmasse

Konstante Kreisbahn:

$$F_C + F_Z = 0 \Rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \Rightarrow r(v) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e v^2}$$

Abstrahlung

- rotierende Ladungen strahlen (Maxwell)
- Elektron müsste in Kern stürzen

Bindungen nicht beschrieben

- Jedes Atom für sich
- Einfluss anderer Atome fehlt

Beliebige Energien

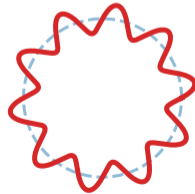
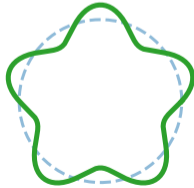
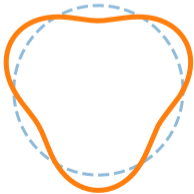
- Jede Energie ein anderer Radius
- Experiment: diskrete Spektren



Wasserstoff-Spektrum

Quantisierung

- Planck's Idee
- Nur *bestimmte* Kreisbahnen
- Stehende Wellen



Herleitung Energielinien Wasserstoff
(stehende Welle auf Kreisbahn)

$$n\lambda = 2\pi r \Rightarrow m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad (10)$$

Quantisierter Drehimpuls. Auflösen nach v und in Kraftgleichgewicht (Bohr) einsetzen:

$$r_n = n^2 \frac{4\pi\epsilon_0 (h/2\pi)^2}{m_e e^2} = n^2 \underbrace{a_0}_{\text{Bohr-Radius}} \quad (11)$$

Gesamtenergie aus kinetischem und Coulomb-Anteil, mit Virialsatz $E_{\text{kin}} = -\frac{1}{2}E_{\text{pot}}$:

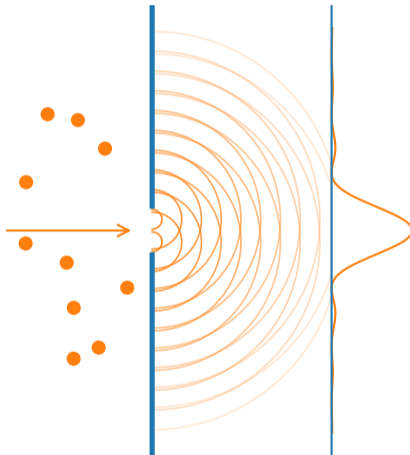
$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = -E_{\text{kin}} = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$$

Spektrallinien: Übergang $n_i \rightarrow n_f$

$$\Delta E = 13,6 \text{ eV} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Einzelspalt

- Beobachtung: je enger der Spalt $a = \Delta x$, desto breiter das Beugungsmuster
- Interpretation: Ort und Impuls nicht gleichzeitig beliebig exakt



Destruktive Interferenz an Winkel θ : Weglängenunterschied $\lambda/2$

Spaltbreite



$$\frac{a}{2} \sin \theta = \frac{\lambda}{2} \quad \Rightarrow \quad a \sin \theta = \lambda$$

(12)

Querimpuls p_y

$$\tan(\theta) = \frac{\Delta p_x}{p_y}$$

Gleichsetzen und de Broglie einsetzen

$$\tan(\theta) \approx \sin \theta = \frac{\lambda}{\Delta x} \Rightarrow \Delta p_x \Delta x = \lambda p_y = \frac{h}{p_y} p_y = h$$

Tatsächliche Unschärfegrenze

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}$$

Kein Messproblem!

Klassische Mechanik

beschreibt Bewegung via Newtons Gesetzen

Doppelspaltexperiment

Elektronen zeigen Interferenz (Welle) und lokalisierbare Auftreffpunkte (Teilchen)

Welle-Teilchen-Dualismus

Jedem Teilchen mit Impuls p ist eine Wellenlänge $\lambda = h/p$ zugeordnet (de Broglie).

Quantisierung

Schwarzkörperstrahlung erzwingt diskrete Energiepakete

Bohrsches Atommodell

Elektronen auf Kreisbahnen, Gleichgewicht aus Coulomb- und Zentrifugalkraft. Scheitert an Erlaubnis beliebiger Energien, Abstrahlung und fehlender Bindungsbeschreibung.

Heisenberg'sche Unschärfe

Fundamentale theoretische Auflösungsgrenze