Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Lösungsblatt 21 **10. 1. 2006**

Lösung zu Aufgabe 21.1

Heisenbergsche Unschärferelation:

$$\Delta x \delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\rightarrow \underline{\underline{\Delta v}} = \frac{h}{4\pi m_e \Delta x} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}\text{Js}}{4\pi \cdot 9,1095 \cdot 10^{-31}\text{kg} \cdot 1 \cdot 10^{-10}\text{m}} \underline{\underline{= 5,79 \cdot 10^5 \text{m s}^{-1}}}$$

Vergleich mit mittlerer Geschwindigkeit des Elektrons nach dem Virialsatz (mit r = 0,5·10^{-10}m):

$$\underline{\underline{v}} = \frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0 r m_e}} = \frac{1,602 \cdot 10^{-19}\text{C}}{\sqrt{4\pi \cdot 8,8542 \cdot 10^{-12}\text{C/Vm} \cdot 0,5 \cdot 10^{-10}\text{m} \cdot 9,1095 \cdot 10^{-31}\text{kg}}} \underline{\underline{= 2,25 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}}}$$

Die Unschärfe beträgt rund 25 % der Gesamtgeschwindigkeit.

Lösung zu Aufgabe 21.2

Kriterien für eine Wellenfunktion stationärer Zustände:

- Die Wellenfunktion muß für jeden Punkt des Raums eindeutig sein
- Normierbarkeit: das Integral $\int_V \psi^\star \cdot \psi dV$ muß endlich sein
- Die Wellenfunktion muß 2 mal partiell nach kartesischen Koordinaten $x(y,z)$ bzw. nach Polarkoordinaten r (θ, ϕ) ableitbar sein.

Prüfung der Funktionen a) — d): Eindeutigkeit ist für alle Funktionen a) — d) erfüllt
Normierbarkeit:

$$\text{a)} \qquad \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^2(x) dx = \frac{\pi}{2}, \qquad \text{endlich}$$

<u>Aber:</u> Falls x über den gesamten Raum geht, divergiert das Integral. Über welches Intervall integriert wird, hängt vom Fall ab, z.B. für Polarkoordinaten reicht das Intervall (0,2π).

$$\text{b)} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} x^4 dx = \frac{1}{5} x^5 |_{-\infty}^{\infty}, \qquad \text{unendlich}$$

$$\text{c)} \qquad \int_r^{\infty} \mathrm{e}^{-2ar} dr = \frac{-1}{2a} \mathrm{e}^{-2ar}|_0^\infty = \frac{1}{2a}, \qquad \text{endlich}$$

$$\text{d)} \qquad \int_{-1}^{1} 1 dx = 2, \qquad \text{endlich}$$

Existenz der 2. Ableitung:

$$\text{a)} \qquad \frac{\partial \cos(x)}{\partial x} = -\sin(x) \qquad \frac{\partial^2 \cos(x)}{\partial x^2} = -\cos(x) \qquad \text{existiert}$$

$$\text{b)} \qquad \frac{\partial x^2}{\partial x} = 2x \qquad \frac{\partial^2 x^2}{\partial x^2} = 2 \qquad \text{existiert.}$$

$$\text{c)} \qquad \frac{\partial(\mathrm{e}^{-ar})}{\partial r} = -a\mathrm{e}^{-ar} \qquad \frac{\partial^2(\mathrm{e}^{-ar})}{\partial r^2} = a^2\mathrm{e}^{-ar} \qquad \text{existiert}$$

d): $\frac{\partial \Psi(x)}{\partial x}$: nicht ableitbar an den Sprungstellen $x = \pm 1$

Folgerung: Nur a) und c) erfüllen alle Kriterien und sind als Wellenfunktion geeignet, und a) auch nur für Polar- (oder Zylinder-) Koordinaten.

Lösung zu Aufgabe 21.3

Generall soll überprüft werden, ob gilt:

$$\hat{O}f(x) = \lambda \cdot f(x) \ ,$$

wobei λ eine Konstante ist. Man leite $f(x)$ also zweimal ab und schaue, ob $f''(x)$ die gleiche oder eine andere funktionale Form hat als $f(x)$; in ersterem Fall ist der Eigenwert gleich $f''(x)/f(x)$.

a)

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \xrightarrow{\mathrm{d}/\mathrm{d}x} \mathrm{i}k\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \xrightarrow{\mathrm{d}/\mathrm{d}x} -k^2\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$$

$\rightarrow$ Funktion ist Eigenfunktion mit Eigenwert $\underline{\underline{-k^2}}$.

b)

$$ax + b \xrightarrow{\mathrm{d}/\mathrm{d}x} a \xrightarrow{\mathrm{d}/\mathrm{d}x} 0$$

$\rightarrow$ Funktion ist Eigenfunktion zum Eigenwert 0.

c)

$$\sin x + \cos x \xrightarrow{\mathrm{d}/\mathrm{d}x} \cos x - \sin x \xrightarrow{\mathrm{d}/\mathrm{d}x} -\sin x - \cos x$$

$\rightarrow$ Funktion ist Eigenfunktion mit Eigenwert $\underline{\underline{-1}}$.

d)

$$\cos(kx) \xrightarrow{\mathrm{d}/\mathrm{d}x} -k\sin(kx) \xrightarrow{\mathrm{d}/\mathrm{d}x} -k^2\cos(kx)$$

$\rightarrow$ Funktion ist Eigenfunktion mit Eigenwert $\underline{\underline{-k^2}}$.

e)

$$\mathrm{e}^{ax^2} \xrightarrow{\mathrm{d}/\mathrm{d}x} 2ax\mathrm{e}^{ax^2} \xrightarrow{\mathrm{d}/\mathrm{d}x} 2a\mathrm{e}^{ax^2}(1 + 2ax^2)$$

$\rightarrow$ Funktion ist keine Eigenfunktion.

f)

$$x\sin x \xrightarrow{\mathrm{d}/\mathrm{d}x} \sin x + x\cos x \xrightarrow{\mathrm{d}/\mathrm{d}x} 2\cos x - x\sin x$$

$\rightarrow$ Funktion ist keine Eigenfunktion.

Lösung zu Aufgabe 21.4

Ebene Welle mit Normierungsfaktor:

$$\psi(x, y, z) = a \cdot \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

Betragsquadrat:

$$\begin{aligned}
1 &\overset{!}{=} \langle \psi^* \psi \rangle \\
&= A^2 \iiint \psi^* \psi \ \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \\
&= A^2 \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k_x x + k_y y + k_z z)} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x + k_y y + k_z z)} \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \\
&= A^2 \cdot \ x\Big|_{-L/2}^{L/2} \cdot \ y\Big|_{-L/2}^{L/2} \cdot \ z\Big|_{-L/2}^{L/2} \\
&= A^2 L^3
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{A = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}}}}$$

Auffallend ist, daß der Normierungsfaktor für unendlich großes L verschwindet, mit anderen Worten, ψ hat über den gesamten Raum keinen endlichen Betrag. Im Mathematikerjargon sagt man auch, ψ ist nicht quadratintegrabel.