

# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II

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

## Lösungsblatt 25

8. 2. 2006

### Lösung zu Aufgabe 25.1

- a) Wenn  $r = \text{const.}$  gilt, dann sind alle Ableitungen nach  $r$  gleich Null. Damit vereinfacht sich der Hamiltonoperator zu

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Einsetzen des Ansatzes für die Wellenfunktion in die Schrödingergleichung liefert

$$\hat{\mathcal{H}} \psi = A \cdot \frac{\hbar^2}{2mr^2} \cdot n^2 \sin(n\varphi) = E\psi$$

Die Eigenwerte sind damit

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2mr^2} \cdot n^2$$

- b)

$$\psi(\varphi) = A \cdot \sin(n\varphi)$$

$$\psi(\varphi + 2\pi) = A \cdot \sin(n\varphi + 2n\pi)$$

Nach Additionstheorem gilt

$$\sin(n\varphi + 2n\pi) = \sin(n\varphi) \underbrace{\cos(2n\pi)}_{=1} + \underbrace{\sin(2n\pi)}_{=0} \cos(n\varphi) = \sin(n\varphi)$$

Die Bedingungen unter den geschweiften Klammern sind erfüllt, wenn  $n$  ganzzahlig ist.

- c) Es muß gelten:

$$\int_0^{2\pi} \psi^2(\varphi) d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} \sin^2(n\varphi) d\varphi = A^2 \left[ \frac{\varphi}{2} - \frac{\sin(2n\varphi)}{4n} \right] \Big|_0^{2\pi} = A^2 [\pi - 0 - 0 + 0] = 1$$

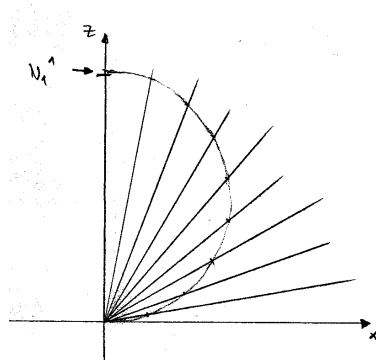
$$\rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

### Aufgabe 25.2

a) Für das Normierungsintegral gilt:

$$\begin{aligned}
 1 &\stackrel{!}{=} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} Y_1^1(\vartheta, \varphi)^* Y_1^1(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\
 &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} -N_1^1 \sin \vartheta e^{-i\varphi} \cdot (-N_1^1) \sin \vartheta e^{i\varphi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\
 &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} (N_1^1)^2 \sin^3 \vartheta d\vartheta d\varphi \\
 &= (N_1^1)^2 \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \cdot \int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin^3 \vartheta d\vartheta \\
 &= 2\pi (N_1^1)^2 \left[ -\frac{3}{4} \cos \vartheta + \frac{1}{12} \cos(3\vartheta) \right] \Big|_0^{\pi} \\
 &= 2\pi (N_1^1)^2 \left[ -\frac{3}{4}(-1) + \frac{1}{12}(-1) + \frac{3}{4} - \frac{1}{12} \right] \\
 &= \frac{8\pi}{3} (N_1^1)^2 \\
 \rightarrow N_1^1 &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} = 0,3455
 \end{aligned}$$

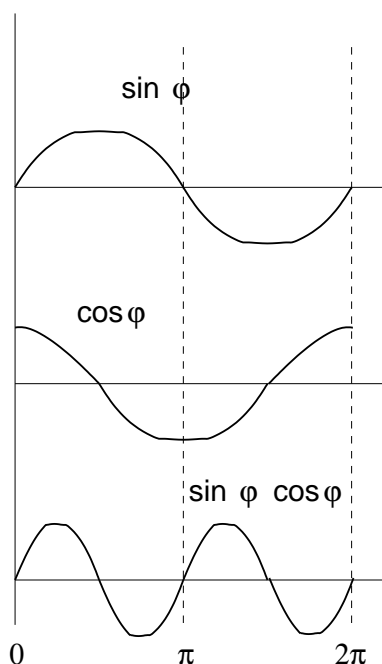
b) Gezeigt ist der echte obere Quadrant; die linke Hälfte erhält man durch Spiegeln an der z-Achse, die untere Hälfte durch nochmaliges Spiegeln und außerdem Vorzeichenwechsel.



c)

$$\begin{aligned}
 & \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} Y_0^0(\vartheta, \varphi)^* Y_1^0(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\
 &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} N_0^0 N_1^0 \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\
 &= 2\pi N_0^0 N_1^0 \int_{\vartheta=0}^{\pi} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

Das letzte Gleichheitszeichen kann man analytisch nachweisen, einfacher geht es mit der Symmetrieüberlegung aus nachfolgender Skizze:



### Lösung zu Aufgabe 25.3

- a) Starrer Rotator:  $E = J(J+1)\hbar^2/(2\mu R^2)$   $j = 0, 1, 2, \dots$   
 mit der reduzierten Masse  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) = 0,972 a.u. = 1,626 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$   
 und Bindungslänge  $R = 129 \cdot 10^{-12} \text{ m}$   
 $\rightarrow$  Energiedifferenz des Übergangs  $J=0$  nach  $J=1$ :  $\Delta E = \hbar^2/(\mu R^2) = 4,11 \cdot 10^{-22} \text{ J}$   
 $\rightarrow$  Frequenz  $6,20 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$

- b) Die Energien steigen proportional zu  $J(J+1)$ .

### Lösung zu Aufgabe 25.4

- a) Schwerpunkt: liegt auf senkrechter Linie durch O-Atom, und zwar verhalten sich die Massen des O-Atoms und der zwei H-Atome zusammen wie 8:1. Daher gilt  $b/a = 8$  und

$$\frac{a+b}{d} = \cos \frac{104,5^\circ}{2}$$

$$a + 8a = 0,586 \text{ \AA} \rightarrow a = 0,065 \text{ \AA}, \quad b = 0,519 \text{ \AA}$$

Trägheitsmoment:

$$I = m_O \cdot a^2 + 2m_H \cdot b^2 = 16u \cdot a^2 + 2u \cdot b^2 = 1,007 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2, \quad ,$$

dabei ist  $u$  die atomare Masseneinheit.

b)

$$E_l = hcB \cdot l(l+1), \quad B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$

Für die Rotationskonstante gilt:  $B = 2780,3 \text{ m}^{-1}$ .

$$\underline{\underline{E_1 - E_0 = 2hcB = 1,105 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 6,9 \text{ meV}}}$$

$$\underline{\underline{\lambda = \frac{hc}{E_1 - E_0} = 0,18 \text{ mm}}}$$

c) Wellenlänge ist um etwa den Faktor 1000 kleiner bzw. Energie um den Faktor 1000 größer als die des Mikrowellenherdes: Moleküle werden durch das Dipolfeld zwar zum Wackeln gebracht, aber keine freie Rotation wie in der Gasphase.