Übungen zur Vorlesung

Physikalische Chemie II

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

Lösungsblatt 26 **25. 1. 2005**

Lösung zu Aufgabe 26.1

a) Wenn r = 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

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

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:

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

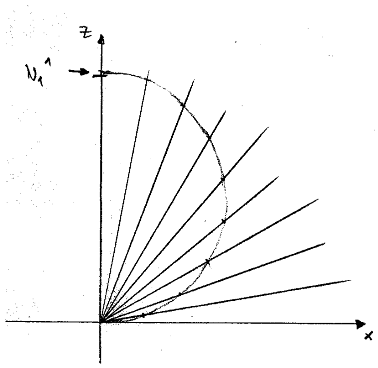
$$\rightarrow \underline{\underline{A = \frac{1}{\sqrt{\pi}}}}$$

Aufgabe 26.2

a) Für das Normierungsintegral gilt:

$$
\begin{aligned}
1 &\overset{1}{=} \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} \int\limits_{\vartheta=0}^{\pi} Y_1^1(\vartheta,\varphi)^* Y_1^1(\vartheta,\varphi) \sin\vartheta \mathrm{d}\vartheta \mathrm{d}\varphi \\
&= \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} \int\limits_{\vartheta=0}^{\pi} -N_1^1 \sin\vartheta \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi} \cdot (-N_1^1) \sin\vartheta \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} \sin\vartheta \mathrm{d}\vartheta \mathrm{d}\varphi \\
&= \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} \int\limits_{\vartheta=0}^{\pi} (N_1^1)^2 \sin^3\vartheta \mathrm{d}\vartheta \mathrm{d}\varphi \\
&= (N_1^1)^2 \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \cdot \int\limits_{\vartheta=0}^{\pi} \sin^3\vartheta \mathrm{d}\vartheta \\
&= 2\pi (N_1^1)^2 \left[-\frac{3}{4}\cos\vartheta + \frac{1}{12}\cos(3\vartheta) \right]\Bigg|_{o}^{\pi} \\
&= 2\pi (N_1^1)^2 [-\frac{3}{4}(-1) + \frac{1}{12}(-1) + \frac{3}{4} - \frac{1}{12} \\
&= \frac{8\pi}{3} (N_1^1)^2 \\
\rightarrow N_1^1 &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} = 0,3455
\end{aligned}
$$

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)

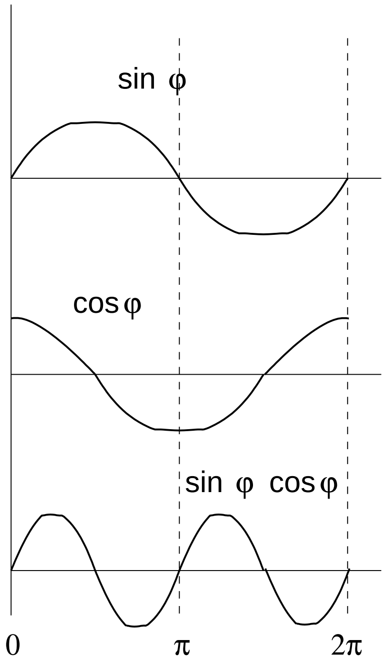
$$\int\limits_{\varphi=0}^{2\pi}\int\limits_{\vartheta=0}^{\pi} Y_0^0(\vartheta,\varphi)^* Y_1^0(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta \mathrm{d}\vartheta\mathrm{d}\varphi$$

$$= \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi}\int\limits_{\vartheta=0}^{\pi} N_0^0 N_1^0 \cos\vartheta\sin\vartheta\mathrm{d}\vartheta\mathrm{d}\varphi$$

$$= 2\pi N_0^0 N_1^0 \int\limits_{\vartheta=0}^{\pi}\cos\vartheta\sin\vartheta\mathrm{d}\vartheta$$

$$= 0$$

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



Lösung zu Aufgabe 26.3

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

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

Lösung zu Aufgabe 26.4

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

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

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

Trägheitsmoment:

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

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: $B = 2780,3\,\mathrm{m}^{-1}$.

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

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

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.