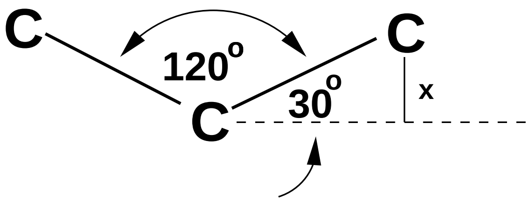
Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

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

Lösungsblatt 23 **22. 1. 2004**

Lösung zu Aufgabe 23.1

a) Polyen hat 19 Bindungen unter 120°, deren Projektion hat die Länge x, der Kasten die Länge L:



$$\frac{x}{1,4\text{Å}} = \cos 30^\circ \rightarrow x = 1,2124\text{Å}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{L = 19x = 23,04\ \text{Å}}}$$

b)

Der Impulsoperator lautet

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$$

Die Wellenfunktion zur Quantenzahl n lautet:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}\cdot x\right)$$

$$\rightarrow \psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{\pi}{L}\cdot x\right)$$

Damit haben wir die Ableitung

$$\frac{\mathrm{d}\psi_1(x)}{\mathrm{d}x} = \sqrt{\frac{2}{L}}\cos\left(\frac{\pi}{L}\cdot x\right)\cdot\frac{\pi}{L}$$

und daraus folgend den Erwartungswert

$$\begin{aligned}
\langle p\rangle &= \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\int_0^L \psi_1(x)\frac{\mathrm{d}\psi_1(x)}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x \\
&= \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{\pi}{L}\cdot x\right)\sqrt{\frac{2}{L}}\cos\left(\frac{\pi}{L}\cdot x\right)\cdot\frac{\pi}{L}\mathrm{d}x \\
&= \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{2\pi}{L^2}\int_0^L \sin\left(\frac{\pi}{L}\cdot x\right)\cos\left(\frac{\pi}{L}\cdot x\right)\mathrm{d}x \\
&= \frac{2\pi\hbar}{\mathrm{i}L^2}\cdot\frac{1}{2\cdot\frac{\pi}{L}}\sin^2\left(\frac{\pi}{L}\cdot x\right)\Big|_0^L \\
&= \frac{\hbar}{\mathrm{i}L}[\sin^2(\pi)-\sin^2(0)] \\
&= 0
\end{aligned}$$

In Worten, die Elektronen fliegen gleich oft nach links wie nach rechts, so daß der mittlere Impuls Null ist.

c) Nach der Heisenbergschen Unschärferelation gilt

$$\Delta x \Delta p = \hbar/2$$

Mit $\Delta x = L$ (Kastenlänge) gilt daher

$$\begin{aligned}
\Delta p &= \frac{\hbar}{2L} = \frac{1,0546 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{Js}}{2 \cdot 23,04 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}} \\
&= 2,289 \cdot 10^{-26} \frac{\frac{\mathrm{kg \cdot m}}{\mathrm{s^2}} \cdot \mathrm{m \cdot s}}{\mathrm{m}} \\
&= 2,289 \cdot 10^{-26} \frac{\mathrm{kg \cdot m}}{\mathrm{s}}
\end{aligned}$$

Damit gilt

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m_e} = 25127,5\mathrm{m\,/\,s}$$

d)

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} \cdot x\right)$$

$$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi}{L} \cdot x\right)$$

Überlapp zwischen beiden Funktionen ist

$$\begin{aligned}
S_{12} &= \int_0^L \psi_1(x)\psi_2(x)\mathrm{d}x \\
&= \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{\pi}{L} \cdot x\right) \sin\left(\frac{2\pi}{L} \cdot x\right) \mathrm{d}x \\
&= \frac{2}{L} \left[\frac{L}{2\pi} \sin\left(\frac{\pi}{L} \cdot x\right) \frac{L}{6\pi} \sin\left(\frac{3\pi}{L} \cdot x\right)\right]_0^L \\
&= \frac{2}{L} \left[\frac{L}{2\pi} \sin(\pi) - \frac{L}{6\pi} \sin(3\pi) - \frac{L}{2\pi} \sin(0) - \frac{L}{6\pi} \sin(0)\right] \\
&= 0
\end{aligned}$$

e) Allgemeine Formel für die Energien:

$$E_n = \frac{h^2}{8 m_e L^2} n^2$$

Gesucht ist die Energie für den Übergang von $n = 11$ nach $n = 12$:

$$E_{12} - E_{11} = \frac{h^2}{8 m_e L^2}(12^2 - 11^2) = 2,6113 \cdot 10^{-19}\mathrm{J} = 1,63\mathrm{eV}$$

Zugehörige Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{hc}{E_{12} - E_{11}} = 760,7\,\mathrm{nm}$$

Absorption liegt im Dunkelroten (Modell ist quantitativ nicht ganz korrekt).

Lösung zu Aufgabe 23.2

a) Der Impulsoperator lautet:

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \quad (1)$$

Daraus folgt für den Erwartungswert des Impulses:

$$\langle p \rangle = \frac{\int\limits_x \varphi^* \hat{p} \varphi \, \mathrm{d}x}{\int\limits_x \varphi^* \varphi \, \mathrm{d}x} \quad (2)$$

$$\varphi_1 = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \quad (3)$$

(1) und (3) in (2) eingesetzt:

$$\langle p \rangle = \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \cdot \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \mathrm{d}x}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \mathrm{d}x} = \underline{\underline{\hbar k}} \quad (4)$$

$$\varphi_2 = \cos(kx) \quad (5)$$

(1) und (5) in (2) eingesetzt:

$$\langle p \rangle = \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \cdot \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \cos(kx) \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \cos(kx) \mathrm{d}x}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \cos^2(kx) \mathrm{d}x} = -\frac{\hbar k}{\mathrm{i}} \cdot \frac{\int\limits_{-\infty} \infty \cos(kx) \sin(kx) \mathrm{d}x}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \cos^2(kx) \mathrm{d}x} = \underline{\underline{0}} \quad (6)$$

$$\varphi_3 = \mathrm{e}^{-ax^2} \quad (7)$$

(1) und (7) in (2) eingesetzt:

$$\langle p \rangle = \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \cdot \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-ax^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \mathrm{e}^{-ax^2} \mathrm{d}x}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-ax^2} \mathrm{e}^{-ax^2} \mathrm{d}x} = -2a \cdot \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \cdot \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} x \mathrm{e}^{-2ax^2} \mathrm{d}x}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-2ax^2} \mathrm{d}x} = \underline{\underline{0}} \quad (8)$$

b) Der Drehimpulsoperator $\hat{\vec{l}}$ ist das Vektorprodukt aus Ortsoperator $\hat{\vec{r}}$ und Impulsoperator $\hat{\vec{p}}$:

$$\hat{\vec{l}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} \quad (1)$$

$$\hat{\vec{l}} = \begin{matrix} \hat{l}_x \\ \hat{l}_y \\ \hat{l}_z \end{matrix} \qquad \hat{\vec{r}} = \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \qquad \hat{\vec{p}} = \begin{matrix} \hat{p}_x \\ \hat{p}_y \\ \hat{p}_z \end{matrix} = \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \cdot \begin{matrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{matrix} \quad (2)$$

Für die Drehimpulsoperatorkomponenten folgt damit

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y \quad (3a) \\ \hat{l}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z \quad (3b) \\ \hat{l}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x \quad (3c) \end{aligned}$$

Aus (3) folgt mit (2) für die Komponenten des Drehimpulsoperators $\hat{\vec{l}}$:

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \cdot \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (4a) \\ \hat{l}_y &= \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \cdot \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (4b) \\ \hat{l}_z &= \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \cdot \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (4c) \end{aligned}$$

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = \hat{l}_x\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x \quad (5)$$

(4a) und (4b) in (5) eingesetzt:

$$\begin{aligned} [\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= \left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\right)^2 \cdot \left[\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right) \cdot \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right) - \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right) \right] \quad (6) \\ &= \left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\right)^2 \cdot \left[y\frac{\partial}{\partial z} \cdot z\frac{\partial}{\partial x} - y\frac{\partial}{\partial z} \cdot x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \cdot z\frac{\partial}{\partial x} + z\frac{\partial}{\partial y} \cdot x\frac{\partial}{\partial z} \right. \\ &\qquad \left. -z\frac{\partial}{\partial x} \cdot y\frac{\partial}{\partial z} + z\frac{\partial}{\partial x} \cdot z\frac{\partial}{\partial y} + x\frac{\partial}{\partial z} \cdot y\frac{\partial}{\partial z} - x\frac{\partial}{\partial z} \cdot z\frac{\partial}{\partial y} \right] \quad (7) \\ &= \left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\right)^2 \cdot \left[yz\frac{\partial^2}{\partial x\partial z} + y\frac{\partial}{\partial x} - xy\frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2\frac{\partial^2}{\partial x\partial y} + xz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z} \right. \\ &\qquad \left. -yz\frac{\partial^2}{\partial x\partial z} + z^2\frac{\partial^2}{\partial x\partial y} + xy\frac{\partial^2}{\partial z^2} - xz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z} - x\frac{\partial}{\partial y} \right] \quad (8) \\ &= -\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\right)^2 \cdot \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (9) \\ &= \underline{\underline{i\hbar\hat{l}_z}} \quad (10) \end{aligned}$$

l_x und l_y sind nicht gleichzeitig meßbar!

Lösung zu Aufgabe 23.3

Bemerkung vorab: In das Übungsblatt (verteilte Druckversion) hatte sich der Fehlerteufel eingeschlichen, die Wellenfunktion war nicht korrekt normiert. Im folgenden wird die Lösung mit der falsch normierten Wellenfunktion durchgezogen, erst ins WWW kommt dann die richtige. Es gilt:

$$\Delta x \cdot \Delta p = \sqrt{(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) \cdot (\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2)}$$

Daher zunächst die vier benötigten Erwartungswerte:

$$\langle x \rangle = \frac{\alpha}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} x\mathrm{e}^{-2\alpha x^2} \mathrm{d}x = 0$$

Grund: Integrand ist ungerade (x ist ungerade, die Gaußfunktion gerade).

$$\langle p\rangle = \frac{\alpha}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\frac{\hbar}{\mathrm{i}}(-2\alpha x)\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x = 0$$

Gleicher Grund!

$$\begin{aligned}
\langle x^2\rangle &= \frac{\alpha}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}x^2\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x \\
&= \frac{\alpha}{\pi}\cdot\frac{1}{4\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \\
&= \frac{1}{4\sqrt{2\pi\alpha}}
\end{aligned}$$

Für $\langle p^2\rangle$ machen wir zunächst eine Nebenrechnung für die 2. Ableitung:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = \frac{\partial}{\partial x}(-2\alpha x\mathrm{e}^{-\alpha x^2}) = -2\alpha(\mathrm{e}^{-\alpha x^2} - 2\alpha x^2\mathrm{e}^{-\alpha x^2})$$

$$\begin{aligned}
\langle p^2\rangle &= -\hbar^2\frac{\alpha}{\pi}(-2\alpha)\int\limits_{-\infty}^{\infty}(\mathrm{e}^{-\alpha x^2} - 2\alpha x^2\mathrm{e}^{-\alpha x^2})\mathrm{d}x \\
&= \frac{2\alpha^2\hbar^2}{\pi}\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-2\alpha x^2}\,\mathrm{d}x - 2\alpha\int\limits_{-\infty}^{\infty}x^2\mathrm{e}^{-2\alpha x^2}\,\mathrm{d}x\right] \\
&= \frac{2\alpha^2\hbar^2}{\pi}\left[\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} - 2\alpha\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}\cdot\frac{1}{4\alpha}\right] \\
&= \frac{2\alpha^2\hbar^2}{\pi}\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \\
&= \frac{\alpha^{3/2}\hbar^2}{\sqrt{2\pi}}
\end{aligned}$$

$$\to \Delta x\Delta p = \sqrt{\left(\frac{1}{4\sqrt{2\pi\alpha}}\cdot\frac{\alpha^{3/2}\hbar^2}{\sqrt{2\pi}}\right)} = \sqrt{\frac{\alpha\hbar^2}{8\pi}} \neq \frac{\hbar}{2}$$

Mit der richtigen Normierung ergibt sich

$$\langle x^2\rangle = \frac{1}{2\alpha}$$

$$\langle p^2\rangle = \frac{\hbar^2\alpha}{2}$$

und damit

$$\Delta x\Delta p = \frac{\hbar}{2} \qquad \text{q.e.d.}$$