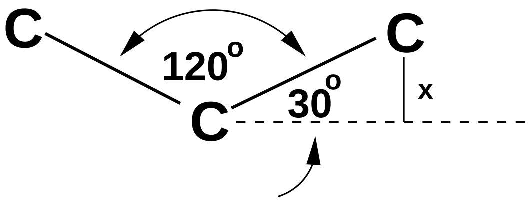
Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

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

Lösungsblatt 21 **8. 1. 2003**

Lösung zu Aufgabe 21.1

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



$$\frac{x}{1,4\text{Å}} = \cos 30° \to x = 1,2124\text{Å}$$

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

b) Der Impulsoperator lautet

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

Die Wellenfunktion zur Quantenzahl n lautet:

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

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

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

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

Damit gilt

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

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 21.2

Ortsoperator: $\hat{x} = x$

Prüfung, ob ψ_0 Eigenfunktion ist: $\hat{x}\psi_0? = ?\epsilon\psi_0$

$$\hat{x}\psi_0 = x \cdot \psi_0 \neq \epsilon\psi_0$$

$\rightarrow \psi_0$ ist keine Eigenfunktion zum Ortsoperator!

Erwartungswert: bei einer normierten reellen Funktion gilt

$$< \hat{x} >= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0 x \psi_0 dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot \mathrm{e}^{-(\sqrt{\mu D}x^2/\hbar)} dx = 0$$

Das Integral wird null, da es ein Integral über eine ungerade Funktion ist und $\int_{-\infty}^{0} ...dx = -\int_{0}^{\infty} ...dx$.

Ansonsten: Integration durch Substitution!

Lösung zu Aufgabe 21.3

a) Reduzierte Masse:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Für $m_1 = m_2 = m_H = 1,67367 \cdot 10^{-27}$ kg gilt: $\underline{\underline{\mu = 8,36835 \cdot 10^{-28}\,\mathrm{kg}}}$.
Wellenzahl: $\tilde{\nu} = 4400 \cdot (0,01\,\mathrm{m})^{-1}$
Wegen $\omega = 2\pi/T$ (T = Periodendauer der Schwingung) und $\tilde{\nu} = 1/T$ gilt:
$\omega = \tilde{\nu} \cdot 2\pi c_0 = 8,288 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{s}^{-1}$
$\underline{\underline{k = \mu\omega^2 = 574,84\,\mathrm{N\,/\,m}}}$

b) $\mu(D_2) = 2\,\mu(H_2)$
Die Wellenzahl nimmt wegen $\omega \sim 1/\mu$ um den Faktor $\sqrt{2}$ ab, also auf $\underline{\underline{3111,3\,\mathrm{cm}^{-1}}}$.

Lösung zu Aufgabe 21.4

a) Starrer Rotator: $E = J(J+1)\hbar^2/(2\mu R^2) \qquad j = 0,1,2...$
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
$\rightarrow$ Energiedifferenz des Übergangs J=0 nach J=1: $\Delta E = \hbar^2/(\mu R^2) = 4,11 \cdot 10^{-22} J$
$\rightarrow$ Frequenz 6,20·10^{11} Hz

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