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

Lösungsblatt 24 **11. 1. 2005**

Lösung zu Aufgabe 24.1

a) Stationäre Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\,\psi = E\psi$$

Freies Teilchen: nur kinetische Energie. Mit dem Impulsoperator $\hat{p} = -\mathrm{i}\hbar\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ erhalten wir

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$$

und damit

$$\underline{\underline{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = E\psi}}$$

b) Lösung der Differentialgleichung erfolgt durch eine Funktion, die zweimal abgeleitet ein Vielfaches von sich selbst ergibt. Dies ist für die e-Funktion sowie für die trigonometrischen Funktionen Sinus und Kosinus der Fall. Mit dem Ansatz

$$\psi(x) = A\cos(kx) + B\sin(kx)$$

erhalten wir

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} = -Ak\sin(kx) + Bk\cos(kx)$$

und daraus

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = -Ak^2\cos(kx) - Bk^2\sin(kx) = -k^2\psi(x)$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung liefert

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(-k^2)\psi(x) = E\psi(x)$$

Eigenwerte daher:

$$\underline{\underline{\langle\hat{E}\rangle = E = \frac{\hbar^2k^2}{2m}}}$$

MERKE: Ist ψ Eigenfunktion zu einem Operator, so ist der *Erwartungs*wert dieses Operators mit ψ gleich dem *Eigen*wert. Impuls:

$$\langle\hat{p}\rangle = \frac{\int\psi^*(x)\hat{p}\psi(x)\mathrm{d}x}{\int\psi^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x}$$

Beim genauen Hinschauen sieht man, daß $\psi(x)$ nicht quadratintegrabel ist (Norm ist unendlich) und wir damit $\langle p\rangle$ nicht berechnen können. Warum ist das so? Weil wir kein endliches System haben und sich $\psi(x)$ über den gesamten Raum erstreckt, ohne für unendlich große x genügend schnell gegen Null zu gehen. Sperren wir das Elektron in einen endlich großen Kasten (siehe nächste Aufgabe), so klappt die Normierung.

Lösung zu Aufgabe 24.2

2-dimensionaler Potentialtopf: Potential $V = 0$ für $0 \le x \le a$ und $0 \le y \le b$; $V = \infty$ für $x < 0$, $x > a$ und $y < 0$, $y > b$.

a) Hamiltonoperator:

$$\underline{\underline{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)}}$$

b) Separationsansatz: $\psi(x,y) = \psi_1(x)\psi_2(y)$

$$\begin{aligned}
\hat{H}\,\psi(x,y) &= E\psi(x,y) \\
-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_1(x)\psi_2(y) &= E\psi_1(x)\psi_2(y)
\end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_1(x)\psi_2(y) &= \psi_2(y)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_1(x) \\
\frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi_1(x)\psi_2(y) &= \psi_1(x)\frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi_2(y)
\end{aligned}$$

folgt für die Gesamtenergie E:

$$\underline{\underline{E = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{\psi_1(x)}\frac{\partial^2\psi_1(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi_2(x)}\frac{\partial^2\psi_2(y)}{\partial y^2}\right]}}$$

c) Lösungsansatz für die Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned}
\psi_1(x) &= A_1\sin(k_1 x) + B_1\cos(k_1 x) \\
\psi_2(y) &= A_2\sin(k_2 y) + B_2\cos(k_2 y)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_1(x) &= -k_1^2\,(A_1\sin(k_1 x) + B_1\cos(k_1 x)) \\
\frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi_2(y) &= -k_2^2\left(A_2\sin(k_2 y) + B_2\cos(k_2 y)\right)
\end{aligned}$$

Für die Energie ergibt sich:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}({k_1}^2 + {k_2}^2)\ .$$

Beachtet man die oben genannten Randbedingungen für x und y, so folgt für ψ_1 bzw. ψ_2:

$$\begin{aligned}
\psi_1(0) = 0 &= A_1\sin(0) + B_1\cos(0) \\
&\hookrightarrow\ B_1 = 0 \\
\psi_1(a) = 0 &= A_1\sin(k_1 a) \\
&\hookrightarrow\ k_1 a = n_1\pi \quad \text{mit} \quad n_1 = 1,2,3,\ldots \\
\psi_1(x) &= \underline{\underline{A_1\sin\left[\frac{n_1\pi}{a}x\right]}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\psi_2(0) = 0 &= A_2\sin(0) + B_2\cos(0) \\
&\hookrightarrow\ B_2 = 0 \\
\psi_2(b) = 0 &= A_2\sin(k_2 b) \\
&\hookrightarrow\ k_2 b = n_2\pi \quad \text{mit} \quad n_2 = 1,2,3,\ldots \\
\psi_2(y) &= \underline{\underline{A_2\sin\left[\frac{n_2\pi}{b}y\right]}}
\end{aligned}$$

d) Die Energieeigenwerte des zweidimensionalen Potentialtopfes errechnet man wegen der Randbedingungen gemäß:

$$
\begin{aligned}
E &= \frac{\hbar^2}{2m}({k_1}^2 + {k_2}^2) \\
&= \frac{\pi^2\hbar^2}{2m} \cdot \left[\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2}\right]
\end{aligned}
$$

Für die Eigenfunktionen folgt:

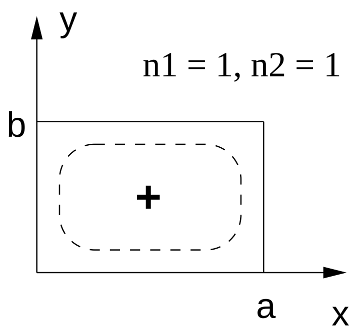
$$
\begin{aligned}
\psi(x,y) &= \psi_1(x)\psi_2(y) \\
&= A_1 \sin\left[\frac{n_1\pi}{a}x\right] \cdot A_2 \sin\left[\frac{n_2\pi}{b}y\right] \\
&= \underline{\underline{A \cdot \sin\left[\frac{n_1\pi}{a}x\right] \cdot \sin\left[\frac{n_2\pi}{b}y\right]}}
\end{aligned}
$$

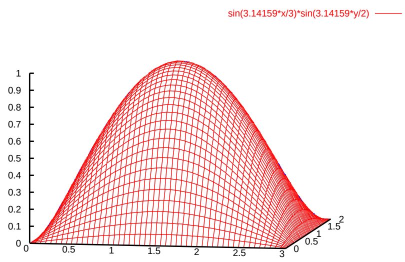
$A = A_1 \cdot A_2$ ist die Normierungskonstante. Die Quantenzahlen n_1 bzw. n_2 können die Zahlen $1, 2, 3, \ldots$ annehmen. (Für $n_1 = 0$ oder $n_2 = 0$ ist die Sinusfunktion und damit die ganze Wellenfunktion Null.)
Für den Fall $a = b$ erhält man die Energieeigenwerte:

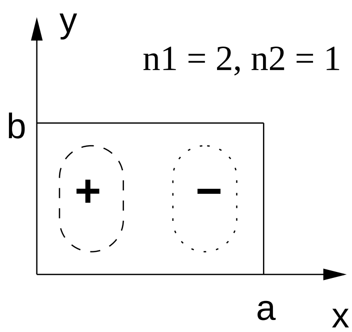
$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \cdot \left(n_1^2 + n_2^2\right)$$

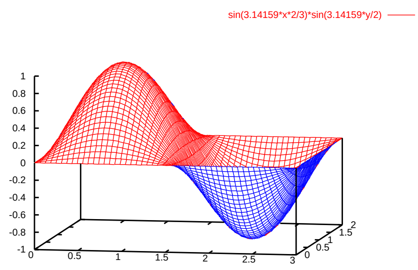
e)

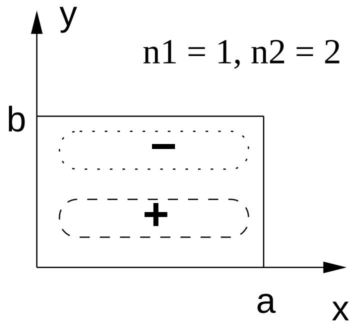
Konturlinien und (war nicht gefragt, macht aber das Ganze anschaulicher; rot positiv, blkau negativ!) 3D-Bilder der ersten Wellenfunktionen:

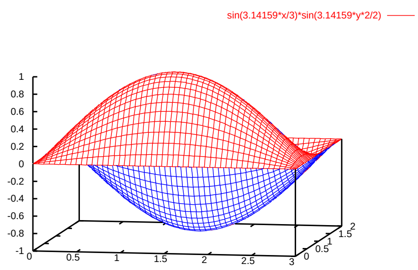


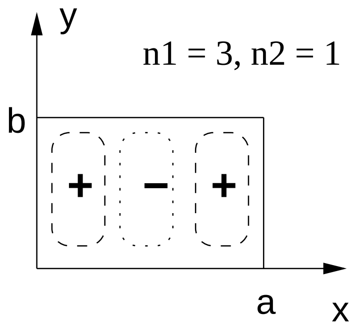


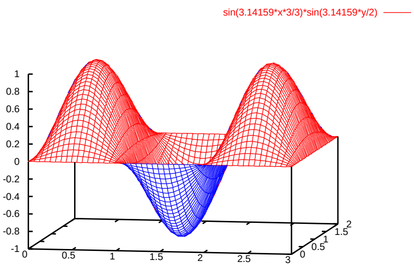


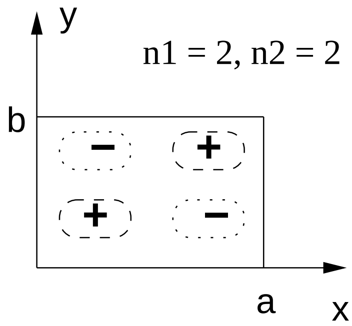


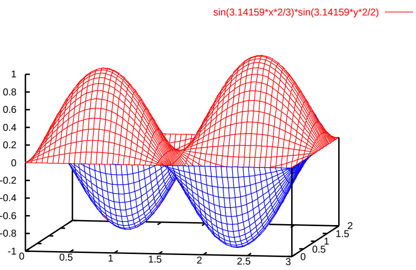


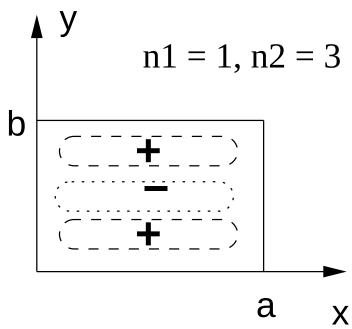


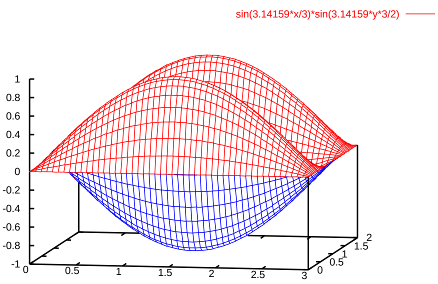

y
n1 = 3, n2 = 1
b
+ − +
a
x

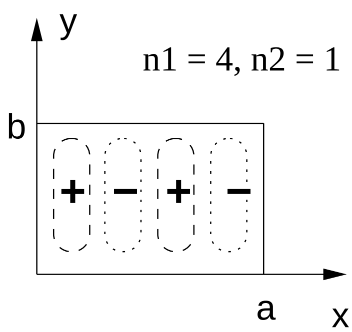

sin(3.14159*x*3/3)*sin(3.14159*y/2)

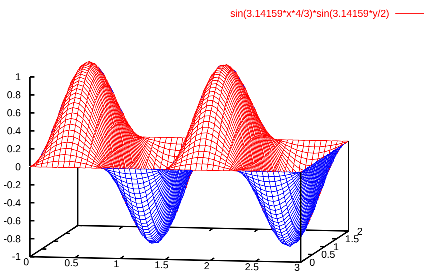

y
n1 = 2, n2 = 2
b
− +
+ −
a
x

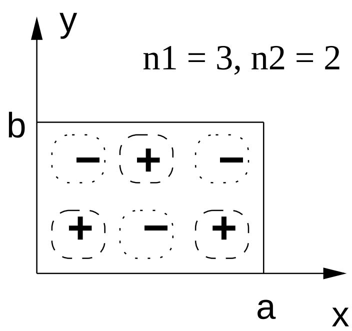

sin(3.14159*x*2/3)*sin(3.14159*y*2/2)

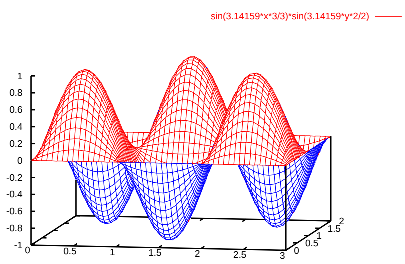

y
n1 = 1, n2 = 3
b
+
−
+
a
x

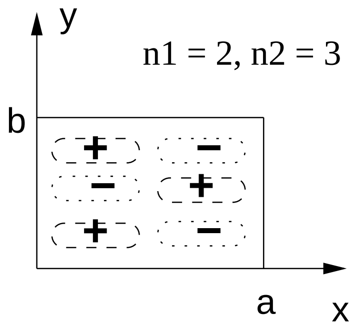

sin(3.14159*x/3)*sin(3.14159*y*3/2)

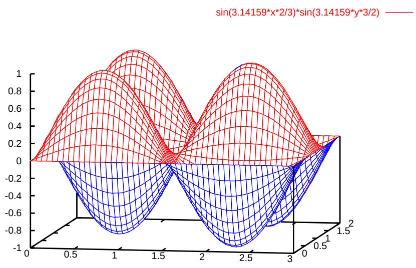

y
n1 = 4, n2 = 1
b
+ − + −
a
x

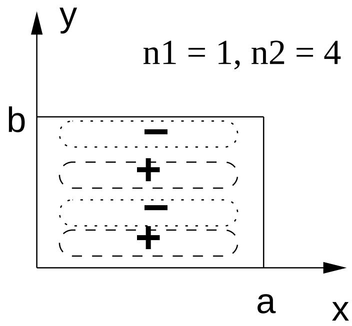

sin(3.14159*x*4/3)*sin(3.14159*y/2)

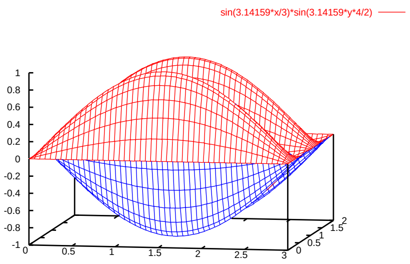

y
n1 = 3, n2 = 2
b
− + −
+ − +
a
x


sin(3.14159*x*3/3)*sin(3.14159*y*2/2)



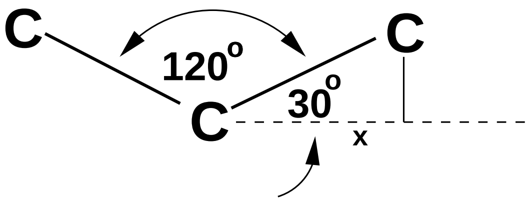






Lösung zu Aufgabe 24.3

a) Polyen hat 19 Bindungen unter 120°, deren Länge sei d = 1,4Å. Von der Mitte der mittleren Bindung sind es nach rechts (oder links) 9,5x, von dort zum mit * markierten Atom sind es $y + d$ (für x und y siehe Skizze).



$$x = d \cos 30^\circ = 1,2124\text{Å}$$

$$y = d \sin 30^\circ = 0,7\text{Å}$$

Damit gilt für die Kastenlänge L

$$L = 2\sqrt{(9,5x)^2 + (d+y)^2} = 23,4\text{Å}$$

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 (Voraussetzung: Wellenfunktion ist normiert!)

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

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:

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

Gesucht ist die Energie für den Übergang von $n = 11$ nach $n = 12$ (HOMO $\rightarrow$ LUMO):

$$E_{12} - E_{11} = \frac{h^2}{8m_eL^2}(12^2 - 11^2) = 2,5316 \cdot 10^{-19}\mathrm{J} = 1,58\mathrm{eV}$$

Zugehörige Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{hc}{E_{12} - E_{11}} = 784,66\,\mathrm{nm}$$

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