

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II

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

Lösungsblatt 23

24. 1. 2006

Lösung zu Aufgabe 23.1

a) Stationäre Schrödingergleichung:

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

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

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

und damit

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

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

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

und daraus

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

Einsetzen in die Schrödingergleichung liefert

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

Eigenwerte daher:

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

MERKE: Ist ψ Eigenfunktion zu einem Operator, so ist der Erwartungswert dieses Operators mit ψ gleich dem Eigenwert. Impuls:

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

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 23.2

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

a) Hamiltonoperator:

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

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

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

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 :

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

c) Lösungsansatz für die Differentialgleichungen:

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

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

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 :

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

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

- 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:

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

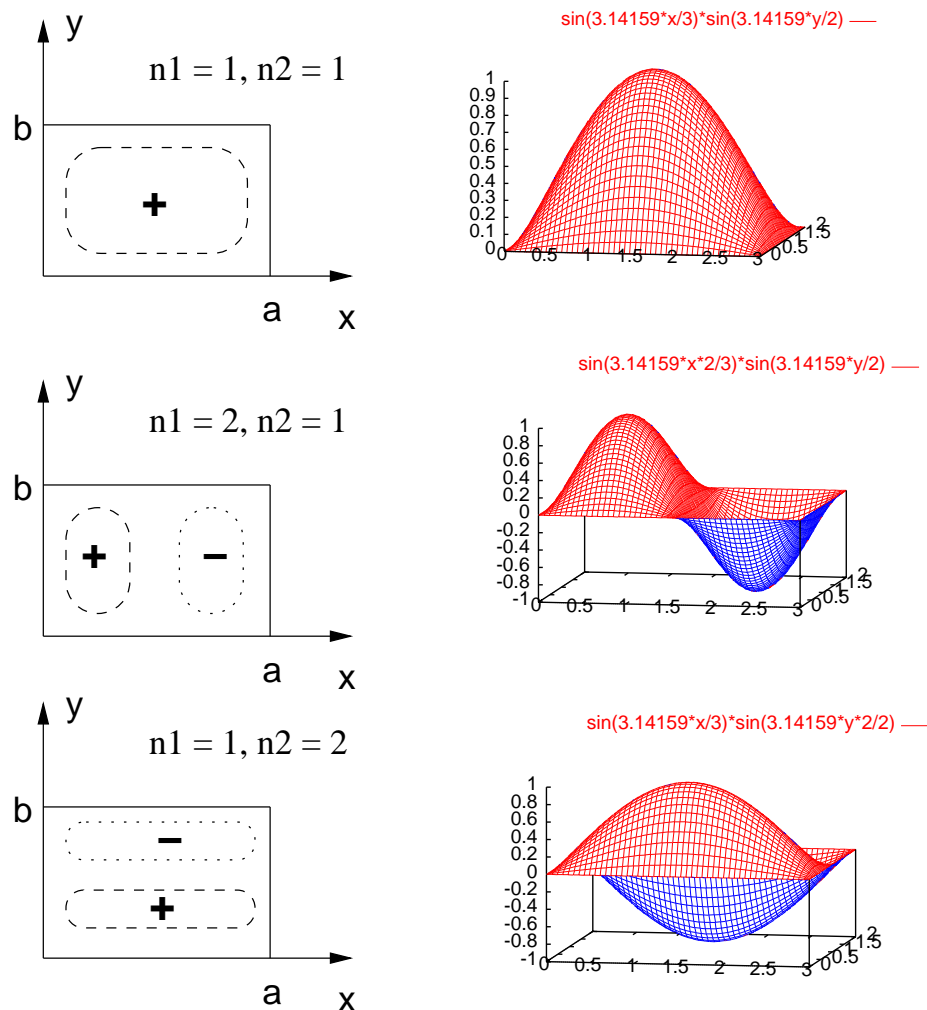
$A = A_1 \cdot A_2$ ist die Normierungskonstante. Die Quantenzahlen n_1 bzw. n_2 können die Zahlen $1, 2, 3, \dots$ annehmen. (Für $n_1 = 0$ oder $n_2 = 0$ ist die Sinusfunktion und damit die ganze Wellenfunktion Null.)

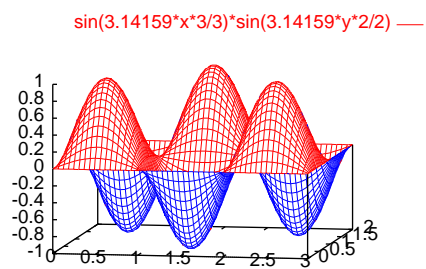
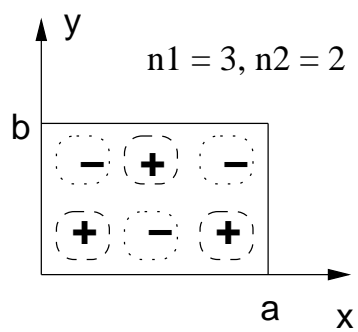
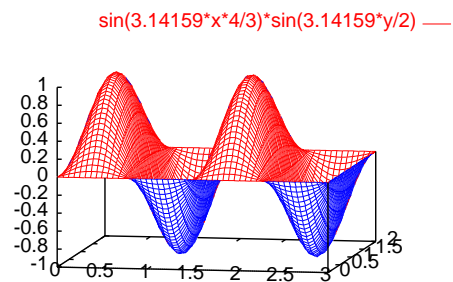
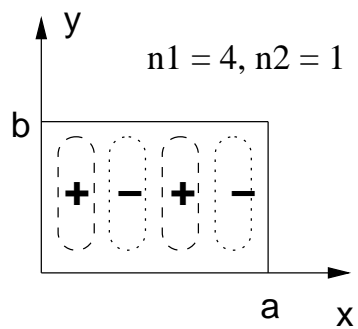
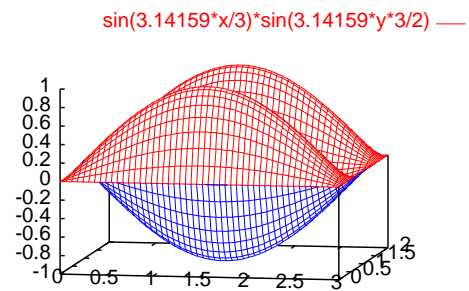
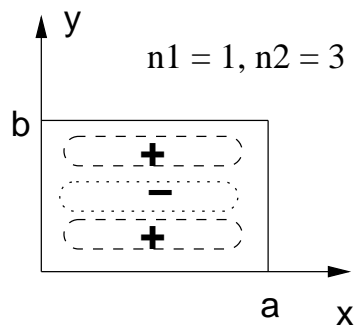
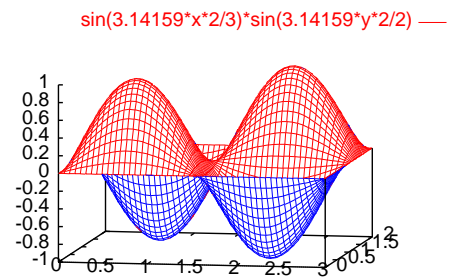
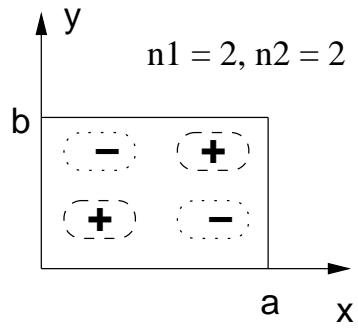
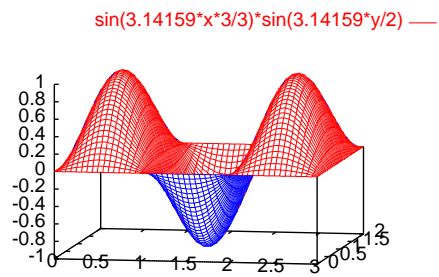
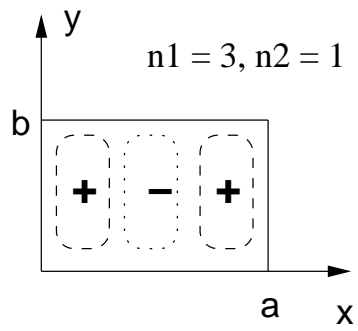
Für den Fall $a = b$ erhält man die Energieeigenwerte:

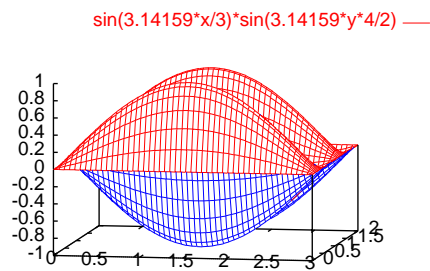
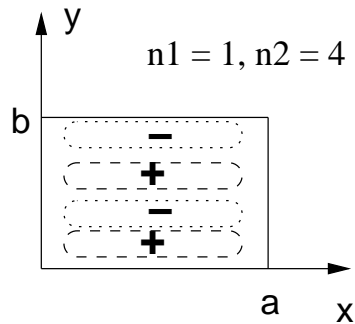
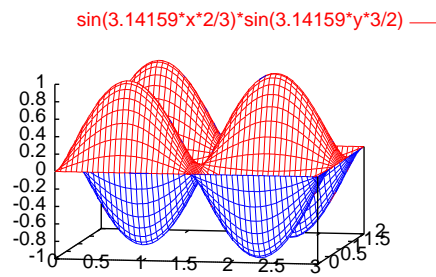
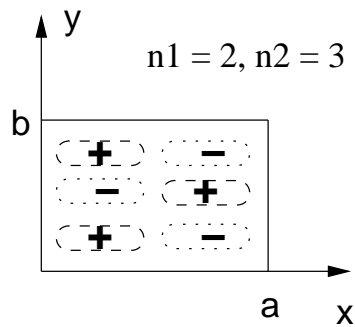
$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \cdot (n_1^2 + n_2^2)$$

e)

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

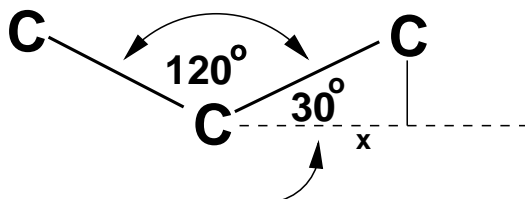






Lösung zu Aufgabe 23.3

- a) Polyen hat 19 Bindungen unter 120° , deren Länge sei $d = 1,4 \text{ \AA}$. 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).



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

$$y = d \sin 30^\circ = 0,7 \text{ \AA}$$

Damit gilt für die Kastenlänge L

$$L = 2\sqrt{(9,5x)^2 + (d + y/2)^2} = 23,3 \text{ \AA}$$

b)

Der Impulsoperator lautet

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

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

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

und daraus folgend den Erwartungswert (Voraussetzung: Wellenfunktion ist normiert!)

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

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

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

Damit gilt

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

d)

$$\begin{aligned}
 \psi_1(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} \cdot x\right) \\
 \psi_2(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi}{L} \cdot x\right)
 \end{aligned}$$

Überlapp zwischen beiden Funktionen ist

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

e) Allgemeine Formel für die Energien:

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

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

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

Zugehörige Wellenlänge:

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

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