

**Institut für Physikalische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

**Lösungen zum Übungsblatt 10  
zur Vorlesung Physikalische Chemie II  
WS 2007/08 Prof. P. Gräber**

- 10.1 Ein  $\pi$ -Elektron in einem konjugierten  $\pi$ -Bindungssystem kann in einfachster Näherung mit dem Modell des eindimensionalen Potentialtopfes beschrieben werden. Wie groß ist der Unterschied zwischen den beiden untersten Energieniveaus eines Elektrons, wenn es sich in einem System der Länge 0,5 nm befindet? Vergleichen Sie diesen Wert mit der Differenz der beiden ersten Energieniveaus eines Sauerstoffmoleküls  $O_2$ , das in einem 5 cm langen Kasten eingeschlossen ist!

**Lösung:**

Energienstufen des eindimensionalen Kastens:

$$E = \frac{h^2}{8m\ell^2} n^2$$

- a) Energiedifferenzen zwischen den beiden untersten Energieniveaus des  $\pi$ -Elektrons:

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= \frac{h^2}{8m(e)\ell^2} (n_2^2 - n_1^2) \\ &= \frac{(6,6 \cdot 10^{-34})^2 \text{ J}^2 \text{ s}^2}{8 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} (0,5 \cdot 10^{-9})^2 \text{ m}^2} (4 - 1) \\ &= 7,2 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 4,5 \text{ eV} \end{aligned}$$

$1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 1 \text{ J} \quad , \quad 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

- b) Energiedifferenz der beiden untersten Niveaus des  $O_2$ -Moleküls

$$(m(O_2)) = M(O_2) \cdot m_u = 32 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= \frac{h^2}{8m(O_2)\ell^2} (n_2^2 - n_1^2) \\ &= \frac{(6,6 \cdot 10^{-34})^2 \text{ J}^2 \text{ s}^2}{8 \cdot 32 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} (0,05)^2 \text{ m}^2} (4 - 1) \\ &= 1,23 \cdot 10^{-39} \text{ J} = 7,7 \cdot 10^{-21} \text{ eV} \end{aligned}$$

Hinweis: Thermische Energie

$$\varepsilon = kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \cdot 300 \text{ K} = 4,14 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 0,026 \text{ eV} .$$

- 10.2 Ein Teilchen mit der Masse  $m$  ist in einen rechteckigen Potentialkasten mit den Kantenlängen  $a$  und  $b$  in  $x$ - bzw.  $y$ - Richtung eingeschlossen. Für das Potential gilt:

$$V(x, y) = 0 \text{ für } 0 \leq x \leq a \text{ und } 0 \leq y \leq b \text{ sowie } V(x, y) = \infty .$$

- Bestimmen Sie die Eigenfunktionen und Eigenwerte für das Teilchen im zweidimensionalen Kasten durch ausführliche Rechnung!
- Geben Sie die Anzahl der Zustände und die Anzahl der Energieniveaus im Bereich zwischen  $E=0$  und  $E=2h/(ma^2)$  für einen quadratischen Potentialkasten  $a = b$  an!

### Lösung:

- a) Die Schrödingergleichung lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right) \Psi = E \Psi$$

Wir machen einen Separationsansatz, d.h. die gesuchte Funktion  $\Psi$  soll sich aus dem Produkt einer Funktion  $X(x)$ , die nur von der  $x$ -Koordinate abhängt und einer Funktion  $Y(y)$ , die nur von der  $y$ -Koordinate abhängt, zusammensetzen:

$$\Psi = X(x)Y(y)$$

Wir setzen diesen Ansatz ein, führen die zweimalige Differentiation durch und beachten, dass für die Differentiation nach  $x$  die Funktion  $Y(y)$  eine Konstante ist, und für die Differentiation nach  $y$  die Funktion  $X(x)$  eine Konstante ist. Wir erhalten:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( Y(y) \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + X(x) \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} \right) = E X(x)Y(y)$$

Wir dividieren durch  $X(x)Y(y)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = E$$

Der erste Summand hängt nur von  $x$  ab, der zweite nur von  $y$ .  $x$  und  $y$  können beliebige Werte annehmen, trotzdem muss ihre Summe konstant (gleich  $E$ ) sein.

Dies geht nur, wenn jeder Summand für sich konstant ist. Wir nennen die Konstante für den ersten Summanden  $E_x$ , die des zweiten  $E_y$ .  
Dann gilt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = E_x$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = E_y$$

$$E_x + E_y = E$$

Wir formen die erste Gleichung um und erhalten:

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \frac{2mE_x}{\hbar^2} X(x) = 0$$

Wir nennen zur Abkürzung:

$$\frac{2mE_x}{\hbar^2} = \alpha^2$$

und schreiben:

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \alpha^2 X(x) = 0$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung kennen wir bereits (Vorl. Kap.: 4.2)  
Sie lautet:

$$X(x) = D \sin \alpha x$$

Die Wellenfunktion an den Seiten des Kastens muss Null sein ( da sie außerhalb des Kastens auch Null ist, Stetigkeitsbedingung), d. h.:

$$X(x=0) = 0 \quad \text{und} \quad X(x=a) = 0.$$

Die sinus-Funktion wird bei ganzzahligen Vielfachen von  $\pi$  immer Null. Die Bedingung  $\sin \alpha x = 0$  ist für  $x = 0$  immer erfüllt, für  $x = a$  erhalten wir für  $\sin \alpha a$  nur dann Null, wenn gilt:

$$\alpha a = n\pi$$

Wir substituieren  $\alpha$  zurück und erhalten:

$$\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}} a = n\pi$$

Wir lösen nach  $E_x$  auf:

$$E_x = \frac{n_x^2 \pi^2 \hbar^2}{a^2 2m} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} n_x^2$$

Wir erhalten also die Gleichung:

$$X(x) = D \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) = D \sin\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}} x\right)$$

Die Konstante D ermitteln wir aus der Normierungsgleichung:

$$\int_{x=0}^a \Psi^* \Psi dx = 1 = \int_{x=0}^a D^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx$$

Wir substituieren:

$$u = \frac{n\pi}{a} x$$

Daraus ergibt sich für die Grenzen des Integrals bei  $x = 0 \rightarrow u = 0$ , bei  $x = a \rightarrow u = n\pi$

$$du = \frac{n\pi}{a} dx \quad \text{bzw.} \quad dx = \frac{a}{n\pi} du$$

und wir erhalten:

$$D^2 \frac{a}{n\pi} \int_{x=0}^a \sin^2 u du = D^2 \frac{a}{n\pi} \left[ \frac{1}{2} u - \frac{1}{4} \sin(2u) \right]_0^{n\pi} = 1$$

$$D^2 \frac{a}{n\pi} \left[ \frac{1}{2} n\pi - \frac{1}{4} \underbrace{\sin(2n\pi)}_0 - 0 - \frac{1}{4} \underbrace{\sin 2n \cdot 0}_0 \right] = D^2 \frac{a}{2} = 1$$

$$D = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Die Wellenfunktion (Wahrscheinlichkeitsamplitude) lautet also:

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \quad \text{oder} \quad \sqrt{\frac{2}{a}} \sin^2\left(\sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}} x\right)$$

Die gleiche Rechnung können wir jetzt mit der Differentialgleichung für  $Y(y)$  durchführen. Wir erhalten dann:

$$E_y = \frac{n_y^2 \pi^2 \hbar^2}{b^2 2m} = \frac{\hbar^2}{8mb^2} n_y^2$$

und

$$Y(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin^2\left(\frac{n\pi}{b} y\right) \text{ oder } \sqrt{\frac{2}{b}} \sin^2\left(\sqrt{\frac{2mE_y}{\hbar^2}} y\right)$$

wobei  $b$  die Länge des Kastens in  $y$ -Richtung ist.

Für die Gesamtenergie erhalten wir:

$$E = E_x + E_y = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) \quad n_x = 1, 2, 3 \dots \quad \text{und} \quad n_y = 1, 2, 3 \dots$$

$$\Psi = X(x)Y(y) = \sqrt{\frac{4}{ab}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right)$$

b) Im quadratischen Potentialkasten gilt  $a = b$  und wir erhalten für die Energie:

$$E = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2)$$

Die Zahl der Zustände deren Energien kleiner oder gleich  $E_m = \frac{2\hbar^2}{ma^2}$  ist, berechnen wir wie folgt:

$$E = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2) \leq \frac{2\hbar^2}{ma^2}$$

Wir lösen nach den Quantenzahlen auf und erhalten

$$n_x^2 + n_y^2 \leq \frac{2\hbar^2 8ma^2}{ma^2 \hbar^2} = 16$$

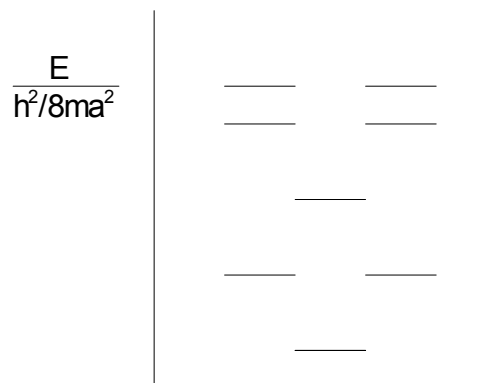
d. h. alle Kombinationen von  $n_x^2$  und  $n_y^2$ , deren Summe kleiner gleich 16 sind, sind mögliche Zustände für die oben genannte Bedingung:

Tabelle

$n_x$	$n_y$	$E / \frac{h^2}{8ma^2}$	Entartung
1	1	2	1
2	1	5	2
1	2	5	2
2	2	8	1
3	1	10	2
1	3	10	2
3	2	13	2
2	3	13	2

Aus der Tabelle ergibt sich, dass insgesamt 8 verschiedene Zustände möglich sind.

Energiediagramm:



10.3 Zeigen Sie durch explizite Lösung der Integrale, dass für das H-Atom die Funktionen  $\psi_{100}$  und  $\psi_{200}$  orthogonal sind.

$$\psi_{100} = \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}} \cdot e^{-\frac{r}{a}}$$

$$\psi_{200} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a^3}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a}}$$

$$\text{Hinweis: } \int_0^\infty r^n e^{-r/\alpha} dr = n! \alpha^{n+1}$$

**Lösung:**

Orthogonalitätsbedingung:

$$\int_0^{\tau} \psi_{100} \psi_{200} d\tau = 0$$

Wir verwenden das Volumenelement in Kugelkoordinaten:

$$d\tau = r^2 \sin\vartheta dr d\vartheta d\varphi$$

und erhalten

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} \psi_{100} \psi_{200} r^2 \sin\vartheta dr d\vartheta d\varphi =$$

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}} \cdot e^{-\frac{r}{a}} \frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a^3}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a}} r^2 \sin\vartheta dr d\vartheta d\varphi = 0$$

Wir ziehen konstante Faktoren vor das Integral und ordnen die Faktoren mit den gleichen Variablen unter das jeweilige Integral

$$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi^2 a^6}} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin\vartheta d\vartheta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \int_{r=0}^{\infty} r^2 \cdot \left(2 - \frac{r}{a}\right) \cdot e^{-\frac{3r}{2a}} dr = 0$$

und lösen die jeweiligen Integrale:

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin\vartheta d\vartheta = -\cos\vartheta \Big|_0^{\pi} = -[(-1) - 1] = 2$$

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi = \varphi \Big|_0^{2\pi} = 2\pi$$

$$\int_{r=0}^{\infty} r^2 \cdot \left(2 - \frac{r}{a}\right) \cdot e^{-\frac{3r}{2a}} dr = \int_0^{\infty} 2r^2 \cdot e^{-\frac{3r}{2a}} dr - \int_{r=0}^{\infty} \frac{r^3}{a} \cdot e^{-\frac{3r}{2a}} dr =$$

$$\left[ 2 \cdot 2! \left(\frac{2a}{3}\right)^3 - \frac{3!}{a} \left(\frac{2a}{3}\right)^4 \right] = 4 \frac{8a^3}{27} - \frac{6}{a} \cdot \frac{16a^4}{81} = \frac{32}{27} a^3 - \frac{32}{27} a^3 = 0$$

Setzen wir dies alles in die Ausgangsgleichung ein, erhalten wir:

$$= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi^2 a^6}} \cdot 2 \cdot 2\pi \cdot 0 = 0$$

⇒ Die beiden Wellenfunktionen sind orthogonal.