

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

**Lösungen zum Übungsblatt 10
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2012/13 Prof. E. Bartsch**

10.1 L Die experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeit einer Kugel ($m = 50 \text{ g}$) und der Geschwindigkeit eines Elektrons ($m = 9.1 \cdot 10^{-28} \text{ g}$) ergebe denselben Wert, nämlich 300 m/s , mit einer Ungenauigkeit von 0.01% . Welches ist die minimale Ungenauigkeit („Unschärfe“), mit der man den Ort der beiden Objekte bei einer simultanen Messung (zusammen mit der Geschwindigkeit) bestimmen könnte?

Lösung:

Für das Elektron:

$$p = mv = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \times 300 \text{ m/s} = 2.7 \cdot 10^{-28} \text{ kg m/s}$$

und

$$\Delta p = m\Delta v = 0.0001 \times 2.7 \cdot 10^{-28} \text{ kg m/s} = 2.7 \cdot 10^{-32} \text{ kg m/s}.$$

Damit folgt:

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi\Delta p} = \frac{6.6 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{4\pi \times 2.7 \cdot 10^{-32} \text{ kg m/s}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 0.2 \text{ cm}.$$

Für die Kugel:

$$p = mv = 0.05 \text{ kg} \times 300 \text{ m/s} = 15 \text{ kg m/s}$$

und

$$\Delta p = m\Delta v = 0.0001 \times 15 \text{ kg m/s} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ kg m/s}.$$

Damit folgt:

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi\Delta p} = \frac{6.6 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{4\pi \times 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ kg m/s}} = 3 \cdot 10^{-32} \text{ m}.$$

Wie man sieht, setzt das Unschärfeprinzip für makroskopische Objekte wie Kugeln keine praktisch relevante Grenze für die Genauigkeit der Messung; Δx beträgt in diesem Fall ein 10^{-17} tel des Durchmessers eines Atomkerns. Für mikroskopische Objekte, wie ein Elektron, stellt das Unschärfeprinzip jedoch eine praktische Ober-

grenze der Messgenauigkeit dar; Δx entspricht in diesem Fall dem 10^7 -fachen eines Atomdurchmessers.

10.2 L Ein Atom kann zu jedem Zeitpunkt nach seiner Anregung elektromagnetische Strahlung aussenden. Im Experiment findet man eine typische mittlere Lebensdauer eines Atoms von ca. 10^{-8} s; d.h. in dieser Zeit emittiert ein angeregtes Atom ein Photon und kehrt in den Grundzustand zurück.

- a) Wie groß ist die minimale Unschärfe $\Delta \nu$ in der Frequenz des Photons?
- b) Die meisten Photonen, die von Natriumatomen abgestrahlt werden, korrespondieren zu zwei Spektrallinien mit Wellenlängen um $\lambda = 589$ nm. Wie groß ist die relative Linienbreite $\Delta \nu / \nu$ dieser Spektrallinien?
- c) Berechnen Sie die Energieunschärfe ΔE des angeregten Zustands des Atoms.

Lösung:

a) Aus $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ folgt:

$$\Delta \nu \Delta t \geq \frac{1}{4\pi}$$

oder

$$\Delta \nu \geq \frac{1}{4\pi \Delta t}$$

Mit $\Delta t = 10^{-8}$ s erhalten wir $\Delta \nu \geq 8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.

b) Für $\lambda = 589$ nm erhalten wir

$$\nu = c / \lambda = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} / 589 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 5.1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}.$$

Damit ergibt sich

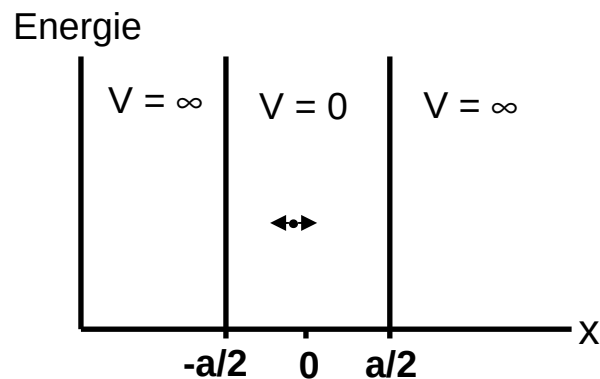
$$\Delta \nu / \nu = 8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} / 5.1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 1.6 \cdot 10^{-8}.$$

c) Die Energie des angeregten Zustands kann nicht präzise bestimmt werden, weil nur eine endliche Zeit zur Messung zur Verfügung steht. Das Atom bleibt nicht unendlich lange Zeit im angeregten Zustand, sondern fällt unter Emission eines Photons in den Grundzustand zurück. Die Verteilung der Photonen-Energie ist gleich der Verteilung der Energie des angeregten Zustands des angeregten Atoms in Übereinstimmung mit dem Energieerhaltungssatz. Identifiziert man Δt mit der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustands, so ergibt sich

$$\Delta E \geq \frac{h/4\pi}{\Delta t} = \frac{h}{4\pi\Delta t} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{4\pi \times 10^{-8} \text{ s}} =$$

$$= \frac{4.14 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}}{4\pi \times 10^{-8} \text{ s}} \cong 3.3 \cdot 10^{-8} \text{ eV}.$$

10.3 M Betrachten Sie ein Teilchen der Masse m , welches sich auf der x -Achse frei zwischen $x = -a/2$ und $x = +a/2$ bewegen kann, dessen Aufenthalt außerhalb dieser Region strikt verboten ist. Dieses Teilchen bewege sich zwischen den undurchdringlichen Wänden dieses Kastens hin und her.



a) Zeigen Sie, dass die Funktion

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

eine spezielle Lösung der SGL für dieses Problem ist, d.h. die SGL und die Randbedingungen erfüllt.

b) Berechnen Sie die Erwartungswerte $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $\langle p_x \rangle$ und $\langle p_x^2 \rangle$ für ein Teilchen

mit der Wellenfunktion für $n = 1$. Hinweis: $\int_0^{\pi/2} x^2 \cos^2 x \, dx = \frac{\pi}{8} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right)$

c) Zeigen Sie mit den Ergebnissen von b) die Gültigkeit der Heisenbergschen Unschärferelation.

Lösung:

a) Die SGL für dieses Problem lautet:

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

Einsetzen der speziellen Lösung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = E \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \frac{d}{dx} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \right] = E \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \left(-\frac{n\pi}{a} \right) \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \right] = E \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \left(-\frac{n\pi}{a} \right) \frac{d}{dx} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \right] = E \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \left(-\frac{n\pi}{a} \right) \left(\frac{n\pi}{a} \right) \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \right] = E \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = E \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

Damit folgt, dass

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

eine Eigenfunktion des Hamilton-Operators des Problems mit dem Eigenwert

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{8m} \cdot \frac{n^2 \cancel{\pi^2}}{a^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad \text{ist.}$$

Die Randbedingungen ergeben sich aus der Forderung, dass die Wellenfunktion überall stetig sein muss. Da außerhalb des Kastens die Wellenfunktion null sein muss (siehe Lösung des Teilchens im Kasten mit Wänden bei $x = 0$ und $x = a$), muss gelten:

$$\text{i) } \psi(x = -a/2) = 0$$

$$\text{ii) } \psi(x = a/2) = 0$$

Einsetzen der speziellen Lösung in i) ergibt

$$\psi(-a/2) = \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \cos\left(-\frac{n\pi}{\cancel{a}} \cdot \frac{\cancel{a}}{2} \right) = 0$$

Diese Gleichung ist erfüllt für $n = 1, 3, 5, \dots$. Analoges gilt für $\psi(a/2)$, da die Kosinus-Funktion eine gerade Funktion, d.h. symmetrisch zur y-Achse, ist¹.

b)

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* x \psi(x) dx = \int_{-a/2}^{+a/2} A \cos \frac{\pi x}{a} x A \cos \frac{\pi x}{a} dx = A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} x \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx = 0$$

$$A = (2/a)^{1/2}$$

x ist eine *ungerade* Funktion, $\cos^2 x$ ist eine *gerade* Funktion. Damit ist der Integrand eine *ungerade* Funktion. Das Integral über eine *ungerade* Funktion mit Integrationsgrenzen symmetrisch zur y-Achse ist aber gleich Null (siehe Mathe-Vorlesung I). Physikalische Begründung: das Teilchen bewegt sich frei zwischen den beiden Wänden hin und her. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, es am Ort $+x$ anzutreffen, genauso groß wie die Wahrscheinlichkeit, es am Ort $-x$ anzutreffen. Der Mittelwert (=Erwartungswert) ist daher gleich 0.

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* (-i\hbar) \frac{d\psi(x)}{dx} dx = -i\hbar \int_{-a/2}^{+a/2} A \cos \frac{\pi x}{a} \left(-\frac{\pi}{a} \right) A \sin \frac{\pi x}{a} dx$$

oder

$$\langle p_x \rangle = i\hbar \left(\frac{\pi}{a} \right) A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} \cos \frac{\pi x}{a} \sin \frac{\pi x}{a} dx = 0$$

$\cos(x)$ = *gerade*; $\sin(x)$ = *ungerade*. Physikalische Begründung: Das Teilchen bewegt sich frei zwischen den beiden Wänden hin und her. Die Bewegung in $+x$ -Richtung ist genauso wahrscheinlich wie die Bewegung in $-x$ -Richtung. Daher ist der Impuls $p_x = +mv_x$ genau wahrscheinlich wie der Impuls $p_x = -mv_x$ und die Mittelung über viele Teilchen ergibt den Wert 0.

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* x^2 \psi(x) dx = A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} x^2 \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx$$

Hier ist das Integral nicht 0, da sowohl x^2 als auch $\cos^2 x$ *gerade* Funktionen sind. Der Integrand ist daher auch eine *gerade* Funktion und das Integral lässt sich somit schreiben als:

$$\langle x^2 \rangle = 2A^2 \int_0^{+a/2} x^2 \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx.$$

Wir substituieren wieder

¹ Die Funktion $(2/a)^{1/2} \cos(n\pi x/a)$ ist nur eine Teillösung der SGL für dieses Problem, da sie nur für ungerade Quantenzahlen n die Randbedingungen erfüllt. Für gerade Quantenzahlen n ist die spezielle Lösung gegeben durch $(2/a)^{1/2} \sin(n\pi x/a)$.

$$u = \frac{\pi x}{a}; \quad du = \frac{\pi}{a} dx$$

und erhalten damit

$$\langle x^2 \rangle = 2A^2 \left(\frac{a}{\pi} \right)^3 \int_0^{+\pi/2} u^2 \cos^2 u \, du = 2A^2 \left(\frac{a}{\pi} \right)^3 \frac{\pi}{8} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) = A^2 \frac{a^3}{4\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right)$$

Mit der Normierungskonstante $A = (2/a)^{1/2}$ ergibt sich:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2}{a} \frac{a^3}{4\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) = \frac{a^2}{2\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) = 0.033a^2.$$

$$\begin{aligned} \langle p_x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \hat{p}_x^2 \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* (-i\hbar)^2 \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* (-\hbar^2) \frac{d}{dx} \left[\frac{d\psi(x)}{dx} \right] dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* (-\hbar^2) \frac{d}{dx} \left[\frac{d}{dx} A \cos \left(\frac{\pi x}{a} \right) \right] dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* (-\hbar^2) \frac{d}{dx} \left[-\frac{\pi}{a} A \sin \left(\frac{\pi x}{a} \right) \right] dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \hbar^2 \cdot \frac{\pi}{a} \frac{d}{dx} A \sin \left(\frac{\pi x}{a} \right) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \hbar^2 \cdot \left(\frac{\pi}{a} \right)^2 A \cos \left(\frac{\pi x}{a} \right) dx = \\ &= \left(\frac{\hbar \pi}{a} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* A \cos \left(\frac{\pi x}{a} \right) dx = \left(\frac{\hbar \pi}{a} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \psi(x) dx \end{aligned}$$

Für eine normierte Wellenfunktion gilt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx = 1.$$

Damit folgt

$$\langle p_x^2 \rangle = \left(\frac{\hbar \pi}{a} \right)^2.$$

c) Mit den unter b) berechneten Erwartungswerten lässt sich die Heisenbergsche Unschärferelation $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$ überprüfen. Die Unschärfe eines Messwertes lässt sich beschreiben als die mittlere Abweichung vom Mittelwert (dies bezeichnet man auch als *Fluktuation*):

$$\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2};$$

$$\Rightarrow \Delta x = \sqrt{0.033a^2 - 0} = 0.18a;$$

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2} = \sqrt{\left(\frac{\hbar\pi}{a}\right)^2 - 0} = \frac{\hbar\pi}{a};$$

$$\Rightarrow \Delta x \Delta p_x = 0.18a \frac{\hbar\pi}{a} = 0.57\hbar \geq \frac{\hbar}{2}.$$

10.4 L Ein π -Elektron in einem konjugierten π -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 und mit der thermischen Energie eines Sauerstoffmoleküls bei 300 K.

Lösung:

Energiestufen des eindimensionalen Kastens:

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

a) Energiedifferenzen zwischen den beiden untersten Energieniveaus des π -Elektrons:

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

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

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

10.5 L Ein Teilchen befindet sich in einem eindimensionalen Kasten der Länge $\ell = 15 \text{ nm}$ mit unendlich hohen Potentialwänden.

- a) Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zwischen $x = 8 \text{ nm}$ und $x = 9 \text{ nm}$ anzutreffen, wenn es sich im Zustand $n = 4$ befindet?

Hinweis:
$$\int_a^b \sin^2 kx \, dx = \left[\frac{x}{2} - \frac{1}{4k} \sin(2kx) \right]_a^b$$

- b) Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zwischen $x = 0 \text{ nm}$ und $x = 5 \text{ nm}$ anzutreffen, wenn es sich im Zustand $n = 3$ befindet (ohne Rechnung)?

Lösung:

a) $\psi = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin\left(\frac{n\pi}{\ell} x\right), \quad n = 4, \ell = 15 \text{ nm}$

$$W = \int_a^b \psi^2 dx = \frac{2}{\ell} \int_a^b \sin^2\left(\frac{n\pi}{\ell} x\right) dx$$

$$= \frac{2}{\ell} \left[\frac{x}{2} - \frac{\ell}{4 \cdot 4 \cdot \pi} \sin\left(\frac{2 \cdot 4 \cdot \pi}{\ell} x\right) \right]_{a=8}^{b=9}$$

$$= \frac{2}{15 \text{ nm}} \left(\frac{1}{2} (9 - 8) \text{ nm} - \frac{15 \text{ nm}}{4 \cdot 4 \cdot \pi} \left[\sin \frac{2 \cdot 4 \pi \cdot 9 \text{ nm}}{15 \text{ nm}} - \sin \frac{2 \cdot 4 \pi \cdot 8 \text{ nm}}{15 \text{ nm}} \right] \right)$$

$$= \frac{2}{15 \text{ nm}} (0,5 \text{ nm} - 0,30 \text{ nm} (0,59 - 0,74))$$

$$= 0,073$$

- b) Für $n = 3$ befindet sich in der Mitte des Potentialkastens ($x = 7,5 \text{ nm}$) ein Maximum, bei $x = 5 \text{ nm}$ bzw. bei $x = \frac{1}{3}\ell$ befindet sich ein Knoten (siehe Termschema PC2-Skript Seite 90).

Es gilt:
$$W(0 - 5 \text{ nm}) = W(5 - 10 \text{ nm}) = W(10 - 15 \text{ nm}) = \frac{1}{3}$$