Institut für Physikalische Chemie

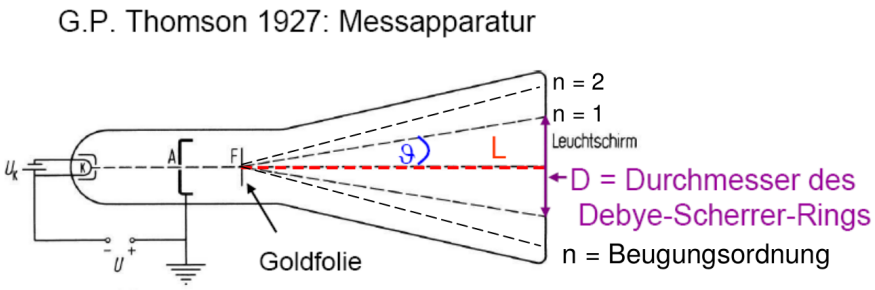
Lösungen zu den Übungen zur Vorlesung „Physikalische Chemie II“ im WS 2015/2016

Prof. Dr. Eckhard Bartsch / Marcel Werner M.Sc.

— Aufgabenblatt 9 vom 15.01.16 —

Aufgabe 9 – 1 (M)

In seinem klassischen Experiment zum Nachweis des Wellencharakters des Elektrons bestrahlte G.P. Thomson Goldfolie mit Elektronen, die in einer Kathodenstrahlröhre im Vakuum durch Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz von $25\,\mathrm{kV}$ beschleunigt wurden. Auf einem Leuchtbildschirm beobachtete er das typische Beugungsmuster von zufällig orientierten Goldkristallen, sogenannte Deybe-Scherrer-Ringe.



a) Berechnen Sie die Wellenlänge der Elektronen.

b) Berechnen Sie den Beugungswinkel 1. Ordnung der Elektronen, d.h. den Winkel, zwischen dem innersten Debye-Scherrer-Ring und der der Primärstrahlrichtung. Die Gitterkonstante d der Goldkristalle sei $4\,\text{Å} = 400\,\mathrm{pm}$. Nehmen Sie dazu an, dass die Braggsche Gleichung nicht nur für die reflektierten Strahlen, sondern auch für die transmittierten Strahlen gilt.

c) G.P. Thomson hat bei seiner Datenanalyse nicht den Beugungswinkel gemessen, sondern den Durchmesser der Debye-Scherrer-Ringe und daraus dann die Wellenlänge der Elektronen in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung bestimmt. Zeigen Sie, dass für eine Elektronenwellenlänge von $10\,\mathrm{pm}$ für den Debye-Scherrer-Ring 1. Ordnung ein Durchmesser von $1.6\,\mathrm{cm}$ resultiert, wenn der Abstand L zwischen der Goldfolie und dem Leuchtschirm $32\,\mathrm{cm}$ beträgt (entspricht dem von G.P. Thomson verwendeten Messaufbau). Zeigen Sie dazu anhand einer Zeichnung, dass der Braggwinkel ϑ (Glanzwinkel) der Hälfte des Beugungswinkels entspricht und nutzen Sie sinnvolle Näherungen für den für den Fall kleiner Winkel ($\vartheta < 1°$)

Lösung:

a)

$$
\begin{aligned}
|E_{kin}| &= |E_{pot}| \\
\frac{1}{2}mv^2 &= eU \\
v &= \sqrt{\frac{2eU}{m}} \\
\text{de Broglie:}\quad \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m\sqrt{\frac{2eU}{m}}} \\
&= \frac{h}{\sqrt{m2eU}} \\
&= \frac{6.6 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{Js}}{\sqrt{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}\,\mathrm{kg} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{As} \cdot 2.5 \cdot 10^{4}\,\mathrm{V}}} \\
&= 0.77 \cdot 10^{-11}\,\frac{\cancel{kg}\mathrm{m}^{\cancel{2}}\cancel{s^{-1}}}{\sqrt{\cancel{kg^2}\cancel{m^2}\cancel{s^{-2}}}} \\
&= 7.7 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{m} = 7.7\,\mathrm{pm}
\end{aligned}
$$

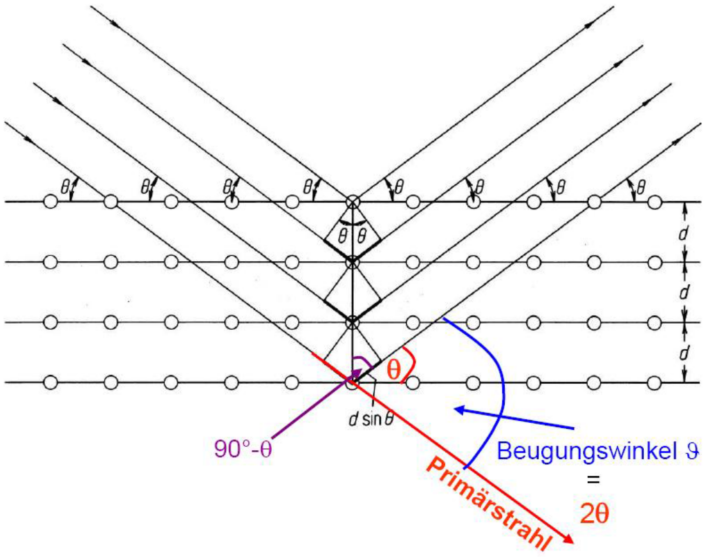
b) Um den Beugungwinkel auszurechnen, benutzen wir die Bragg'sche Gleichung ($2d\sin\theta_n = n\lambda \Rightarrow 2d\sin\theta = \lambda$,da für Beugung 1. Ordnung $n = 1$ ist).
Auflösen nach θ ergibt:

$$
\begin{aligned}
\sin\theta &= \frac{\lambda}{2d} \\
\Rightarrow \quad \theta &= \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d}\right) = \arcsin\left(\frac{7.7\,\mathrm{pm}}{2 \cdot 400\,\mathrm{pm}}\right) = \arcsin(0.0096) \\
&= 0.55^\circ
\end{aligned}
$$

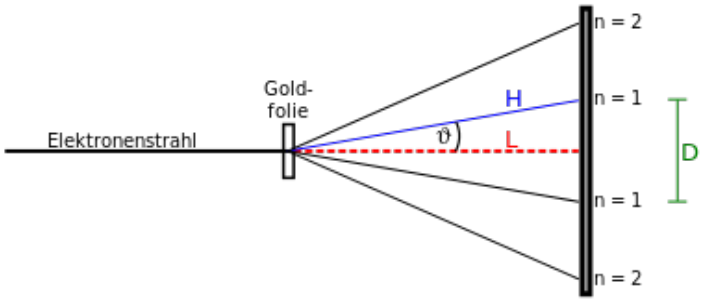
Der Winkel θ, den man aus der Bragg'schen Gleichung erhält, ist der sogenannte Glanzwinkel (d.h. der Einfallswinkel in Bezug auf die Gitterebene). Der Beugungswinkel ϑ ist gleich dem Doppelten des Glanzwinkels (siehe Teilaufgabe c). Damit ergibt sich für den Beugungswinkel

$$\vartheta = 2\theta = 1.1^\circ$$

c)



Zusammenhang zwischen Glanzwinkel und Beugungswinkel



Geometrische Zusammenhänge zur Bestimmung von D

Ansatz: $D = 2H\sin\vartheta = 2L\sin\vartheta$, da $H \to L$ wenn $\vartheta \to 0$

mit $\sin\alpha \approx \alpha$ für $\alpha \to 0$ (Taylorentwicklung des Sinus bis zur 1. Ordnung)

folgt $D \approx 2L\vartheta = 4L\theta_n$.

Wendet man dieselbe Näherung des Sinus auf die Bragg'sche Gleichung an, so erhält man

$$\sin\theta_n = \frac{n\lambda}{2d} \approx \theta_n$$

Damit ergibt sich für den Durchmesser eines Debeye-Scherrer-Rings n-ter Ordnung im Grenzfall sehr kleiner Winkel der Ausdruck

$$D \approx 4L\theta_n = 4L\frac{n\lambda}{2d} = \frac{2nL\lambda}{d}$$

Einsetzen der Werte ergibt für den Beugungsring 1. Ordnung den Durchmesser

$$D = \frac{2nL\lambda}{d} = \frac{2 \cdot 32\,\mathrm{cm} \cdot 10\,\mathrm{pm}}{400\,\mathrm{pm}} = 1.6\,\mathrm{cm}$$

d.h. ein Durchmesser, der sehr leicht messbar ist.

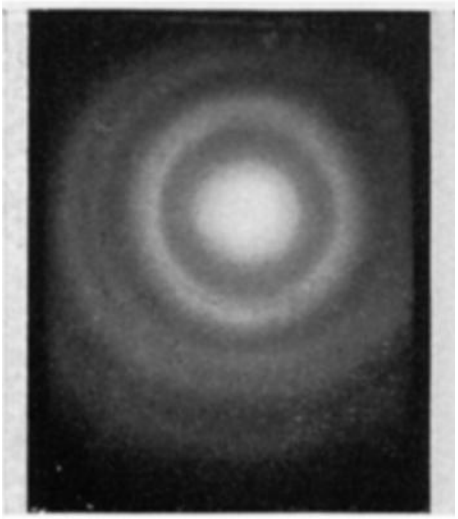


FIG. 4.—Gold.

Abbildung der Debye-Scherrer-Ringe aus der Originalarbeit von G.P.Thomson, Proceedings of the Royal Society of London A, 117, Feb.1, 1928, pp.600-609.

Aufgabe 9 – 2 (L)

Welche der folgenden Wellenfunktionen stellen "physikalisch sinnvolle" Wellenfunktionen dar? Begründen Sie Ihre Antworten.

a) $\Psi(x) = \pm x^2$

b) $\Psi(x) = Ax^2$ (A ist eine Konstante)

c) $\Psi(\Theta) = cos(\Theta)$

d) $\Psi(x) = e^{-ax}$ (a ist eine reelle Konstante)

Lösung:

Physikalisch sinnvolle Wellenfunktionen sind ...

- stetig
- eindeutig
- mindestens 2 Mal differenzierbar
- überall endlich
- für $r \to \infty$ muss $\Psi \to 0$ gehen

a) Nein, da nicht eindeutig und $\Psi \to \infty$ für $x \to \infty$

b) Nein, da $\Psi \to \infty$ für $x \to \infty$

c) Ja, da $\Psi(\Theta) = \Psi(\Theta + 2\pi)$

d) Nein, da $e^{-ax} \to \infty$ für $x \to -\infty$

Aufgabe 9 – 3 (L)
Berechnen Sie das Produkt der folgenden Wellenfunktionen mit der jeweils konjugiert komplexen Wellenfunktion ($\Psi^*\Psi$).

a) $\Psi(\Theta) = \sin(\Theta) + i\cos(\Theta)$

b) $\Psi(x) = e^{iax}$

c) $\Psi(x) = e^{-x^2}$

Lösung:

a)

$$\begin{aligned}\Psi^*(\Theta)\Psi(\Theta) &= (\sin\Theta + i\cos\Theta)^*(\sin\Theta + i\cos\Theta)\\ &= (\sin\Theta - i\cos\Theta)(\sin\Theta + i\cos\Theta)\\ &= \sin^2\Theta - i^2\cos^2\Theta = \sin^2\Theta + \cos^2\Theta\\ &= 1\end{aligned}$$

b)

$$\Psi^*\Psi = \exp(-iax)\exp(iax) = \exp(-iax + iax) = \exp(0) = 1$$

c)

$$\Psi^*\Psi = \exp(-x^2)\exp(-x^2) = \exp(-2x^2)$$

Aufgabe 9 – 4 (L)
Für das Teilchen zwischen zwei unendlich hohen (Potential-)Wänden liefert die Lösung der zeitunabhängingen Schrödingergleichung die folgenden unnormierten Wellenfunktionen:

$$\Psi_n = A \cdot sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right).$$

Berechnen Sie die Normierungskonstante A.

Hinweis: $\int sin^2(bx)dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4b}sin(2bx).$

Lösung:

Die Normierungskonstante ergibt sich aus der Bedingung, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo zu finden, 1 sein muss, d.h.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x,t)dx = 1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx.$$

Einsetzen der unnormierten Wellenfunktion für das Teilchen zwischen zwei unendlich hohen Wänden ($\Psi(x<0)=\Psi(x>l)=0$) ergibt dann

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* \Psi_n dx = A^2 \int_0^l \sin^2 \frac{n\pi x}{l} dx = 1$$

Unter Verwendung des Hinweises (mit $b = \frac{n\pi}{l}$) liefert die Integration:

$$A^2 \left[\frac{x}{2} - \frac{l}{4n\pi}\sin(2\frac{n\pi}{l}x)\right]_0^l = A^2\left(\frac{l}{2} - \frac{l}{4n\pi}\sin(2\frac{n\pi}{l}l) - 0\right) = A^2\frac{l}{2} = 1, \quad \text{da} \quad \sin(2n\pi) = 0.$$

Daraus folgt für die Normierungskonstante:

$$A = \sqrt{\frac{2}{l}}.$$

Aufgabe 9 – 5 (L)

Es gelte die Gleichung $g(x) = \hat{A}f(x)$. Finden Sie für die gegebenen Operatoren $\hat{A}$ und Funktionen $f(x)$ die zugehörigen Funktionen $g(x)$.

a) $\hat{A} = d/dx; \quad f(x) = cos(x^2+1)$

b) $\hat{A} = \hat{5}; \quad f(x) = sin(x)$

c) $\hat{A} = ()^2; \quad f(x) = sin(x)$

d) $\hat{A} = exp(); \quad f(x) = ln(x)$

e) $\hat{A} = d^2/dx^2; \quad f(x) = ln(3x)$

Lösung:

a)

$$\begin{aligned} g(x) &= \hat{A}f(x) = \frac{d}{dx}\cos(x^2+1) \\ \text{Substitution: } u &= x^2+1; \quad \text{Anwendung der Kettenregel } \frac{df}{du}\cdot\frac{du}{dx} \\ \Rightarrow g(x) &= -sin(x^2+1)\cdot 2x \end{aligned}$$

b)

$$g(x) = 5 \cdot \sin x$$

c)

$$g(x) = \sin^2 x$$

d)

$$g(x) = \exp(\ln x) = e^{\ln x} = x$$

e)

$$\begin{aligned} g(x) &= \frac{d^2}{dx^2}\ln(3x) = \frac{d}{dx}\frac{d}{dx}\ln(3x) \\ &= \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{3x}\cdot 3\right) = \frac{d}{dx}\frac{1}{x} = -\frac{1}{x^2} \end{aligned}$$

Aufgabe 9 – 6 (L)

Welche der folgenden Funktionen sind Eigenfunktionen von $\hat{A} = d^2/dx^2$? Geben Sie für jede Eigenfunktion den Eigenwert an.

a) e^x

b) x^2

c) $sin(x)$

d) $3cos(x)$

e) $sin(x) + cos(x)$

Lösung:

Wenn die Funktion $f(x)$ eine Eigenfunktion von $\hat{A}$ ist, dann muss die folgende Eigenwertgleichung erfüllt sein: $\hat{A}f(x) = af(x)$, wobei der Eigenwert a eine Konstante ist.

a)

$$\frac{d^2}{dx^2}e^x = \frac{d}{dx}\frac{d}{dx}e^x = \frac{d}{dx}1\cdot e^x = 1\cdot\frac{d}{dx}e^x = 1\cdot 1\cdot e^x = 1\cdot e^x$$

e^x ist eine Eigenfunktion von $\frac{d^2}{dx^2}$ mit Eigenwert 1.

b)

$$\frac{d^2}{dx^2}x^2 = \frac{d}{dx}\frac{d}{dx}x^2 = \frac{d}{dx}2x = 2$$

x^2 ist keine Eigenfunktion von $\frac{d^2}{dx^2}$.

c)

$$\frac{d^2}{dx^2}\sin x = \frac{d}{dx}\frac{d}{dx}\sin x = \frac{d}{dx}\cos x = -1 \cdot \sin x$$

$\sin x$ ist eine Eigenfunktion von $\frac{d^2}{dx^2}$ mit Eigenwert -1.

d)

$$\frac{d^2}{dx^2}3\cos x = \frac{d}{dx}\frac{d}{dx}3\cos x = \frac{d}{dx} - 3\sin x = -3\cos x$$

$3\cos x$ ist eine Eigenfunktion von $\frac{d^2}{dx^2}$ mit Eigenwert -1.

e)

$$\frac{d^2}{dx^2}(\sin x + \cos x) = \frac{d}{dx}\frac{d}{dx}(\sin x + \cos x) = \frac{d}{dx}\cos x - \sin x = -\sin x - \cos x = -1 \cdot (\sin x + \cos x)$$

$\sin x + \cos x$ ist eine Eigenfunktion von $\frac{d^2}{dx^2}$ mit Eigenwert -1.