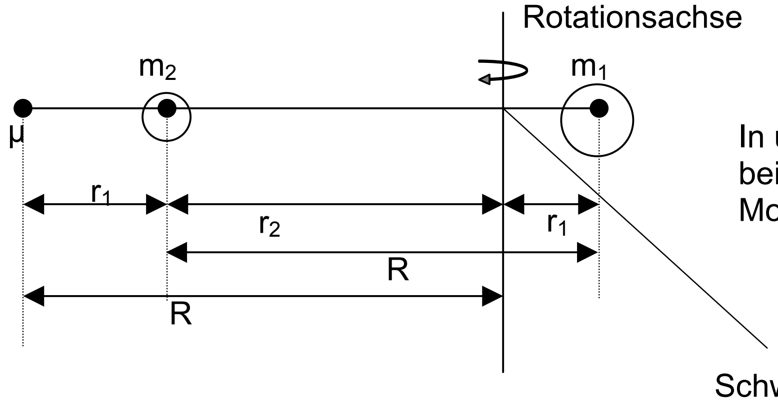
Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
WS2008/2009

Lösungen zum Übungsblatt 12

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II

12.1 Die Bindungslänge von $^{1}H^{19}F$ ist 91,7 pm. Die Rotationsachse liegt im Schwerpunkt des Moleküls. In welchen Abständen zu ^{19}F und ^{1}H liegt die Rotationsachse?

Lösung:



In unserem Modellmolekül liegen die beiden Massen im Abstand R auf der Molekülachse (praktisch punktförmig)

Für die Lage des Schwerpunkts gilt:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

r_2 wird ersetzt:

$$m_1 r_1 = m_2 (R - r_1)$$

$$r_1 (m_1 + m_2) = m_2 R$$

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} R$$

$$= \frac{19\ m_u}{1\ m_u + 19\ m_u} \cdot 91{,}7\ \text{pm}$$

$$= 87{,}11\ \text{pm}$$

$$r_2 = R - r_1 = 91{,}7\ \text{pm} - 87{,}1\ \text{pm} = 4{,}6\ \text{pm}$$

12.2 L Die Rotationskonstante des Molekül $^{127}\mathrm{I}^{79}\mathrm{Br}$ ist B = 0,1142 cm^{-1}. Die Atommassen sind $m(^{127}\mathrm{I}) = 126{,}90\,m_u$ und $m(^{79}\mathrm{Br}) = 78{,}92\,m_u$ $(m_u = 1{,}66\cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg})$. Berechnen Sie die Bindungslänge von $^{127}\mathrm{I}^{79}\mathrm{Br}$.

Lösung:

$$B = \frac{\hbar^2}{hc\;2I}$$

$$I = \frac{\hbar^2}{hc\;2B} = \frac{h^2}{4\pi^2 hc\,2B} = \frac{h}{8\pi^2\,cB}$$

$$= \frac{6{,}6\cdot 10^{-34}}{8\cdot\pi^2\,3\cdot 10^{8}\cdot 0{,}1142}\left[\frac{\cancel{J}s\,kg\,m^2 s^{-2} s}{m\,s^{-1} cm^{-1}} = kg\,m^2\cdot 10^{-2}\right]$$

$$I = 2{,}44\cdot 10^{-43}\ \mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^2\cdot 10^{-2} = 2{,}44\cdot 10^{-45}\ \mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^2$$

$$I = \mu R^2$$

$$R = \sqrt{\frac{I}{\mu}}\,, \qquad m(i) = M_r(i)\cdot m_u,\ \ m_u = 1{,}66\cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$$

$$\mu = \frac{m(I)\,m(Br)}{m(I)+m(Br)} = \frac{126{,}9\cdot 78{,}92}{205{,}82}\cdot 1{,}66\cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$$

$$= 8{,}077\cdot 10^{-26}\,\mathrm{kg}$$

$$R = \sqrt{\frac{2{,}44\cdot 10^{-45}\,\mathrm{kg\,m^2}}{8{,}077\cdot 10^{-26}\,\mathrm{kg}}}$$

$$= 1{,}74\cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$$

12.3 L Berechnen Sie das Trägheitsmoment und die Energie der Rotation für den Zustand J = 1 des $^{16}O_2$ – Moleküls (Bindungslänge: 120,8 pm, Masse $^{16}O: 15{,}99\,m_u$).

Hinweis: üblicherweise wird bei der Behandlung von Rotationen in der Molekülspektroskopie der Buchstabe J für die Rotationsquantenzahl benutzt, um eine Verwechslung mit der Nebenquantenzahl ℓ zu vermeiden. Mathematisch sind die Behandlung der Molekülrotation und der Kreisbewegung des Elektrons um den Atomkern analog, d.h. man erhält denselben Ausdruck für die Energieeigenwert, nur dass bei der Molekülrotation ℓ durch J ersetzt wird.

Lösung:

$m(O) = 16\ m_u$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \frac{16\ m_u \cdot 16\ m_u}{16\ m_u + 16\ m_u} = 8\ m_u$$

Für das Trägheitsmoment gilt:

$$I = \mu r^2 = 8 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-27} kg \cdot \left(120{,}8 \cdot 10^{-12} m\right)^2$$
$$= 1{,}9 \cdot 10^{-46} kg m^2$$

Für die Energie gilt:

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = \frac{\left(1 \cdot 10^{-34} Js\right)^2}{2 \cdot 1{,}9 \cdot 10^{-46} kg\ m^2} \cdot 1 \cdot 2 \quad \left[\frac{J^2\ s^2}{kg\ m^2} = \frac{J\ kg\ m^2\ s^{-2} s^2}{kg\ m^2} = J\right]$$
$$= 5{,}2 \cdot 10^{-23} J$$

12.4 S 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:

$V(x, y) = 0$ für $0 \le x \le a$ und $0 \le y \le b$ sowie $V(x, y) = \infty$.

a) Bestimmen Sie die Eigenfunktionen und Eigenwerte für das Teilchen im zweidimensionalen Kasten durch ausführliche Rechnung!

b) Geben Sie die Anzahl der Zustände und die Anzahl der Energieniveaus im Bereich zwischen E=0 und $E=2h^2/(ma^2)$ 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 Ψ 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:

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

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

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

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:

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

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

$$E_x + E_y = E$$

Wir formen die erste Gleichung um und erhalten:

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

Wir nennen zur Abkürzung:

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

und schreiben:

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

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 π 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 α zurück und erhalten:

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

Wir lösen nach E_x auf:

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

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 = nπ

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

und wir erhalten:

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

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

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

Die Wellenfunktion (Wahrscheinlichkeitsamplitude) lautet also:

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

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

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

und

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

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

Für die Gesamtenergie erhalten wir:

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

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

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

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

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

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2 + n_y^2\right) \le \frac{2h^2}{ma^2}$$

Wir lösen nach den Quantenzahlen auf und erhalten

$$n_x^2 + n_y^2 \le \frac{2h^2\,8ma^2}{ma^2\,h^2} = 16$$

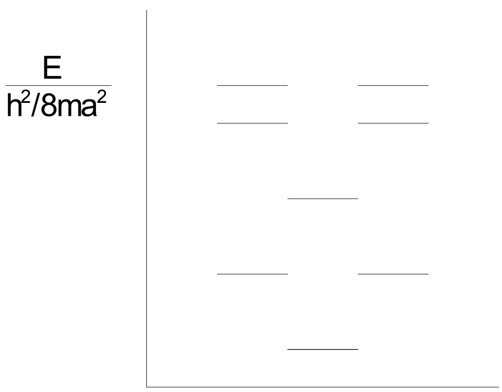
d. h. alle Kombinationen von n_x^2 und n_y^2, deren Summe kleiner gleich 16 sind, sind mögliche Zustände für die oben genannte Bedingung:

Tabelle

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

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

Energietermschema:



12.5 M Zeigen Sie durch explizite Lösung der Integrale, dass für das H-Atom die Funktionen ψ_{100} und ψ_{200} orthogonal sind.

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

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

Hinweis: $\int\limits_0^\infty r^n e^{-r/\alpha} dr = n!\alpha^{n+1}$

Lösung:

Orthogonalitätsbedingung:

$$\int\limits_0^\tau \psi_{100}\ \psi_{200} d\tau = 0$$

Wir verwenden das Volumenelement in Kugelkoordinaten:

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

und erhalten

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

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

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

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

und lösen die jeweiligen Integrale:

$$\int\limits_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta = -\cos\vartheta\ \Big|_0^\pi = -\left[(-1) - 1\right] = 2$$

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

$$\int\limits_{r=0}^{r=\infty} r^2 \cdot (2 - \frac{r}{a}) \cdot e^{-\frac{3r}{2a}}\ dr = \int\limits_0^\infty 2r^2 \cdot e^{-\frac{3r}{2a}}\ dr - \int\limits_{r=0}^{r=\infty} \frac{r^3}{a} \cdot e^{-\frac{3r}{2a}}\ dr =$$

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

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

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

$\Rightarrow$ Die beiden Wellenfunktionen sind orthogonal.