

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

**Lösungen zum Übungsblatt 11
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2008/09 Prof. E. Bartsch**

11.1 Welche der folgenden Wellenfunktionen stellen „physikalisch sinnvolle“ Wellenfunktionen dar?

- 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 Konstante)

Lösung:

Physikalisch sinnvolle Wellenfunktionen:

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

- a) Nein, da nicht eindeutig und $\psi \rightarrow \infty$ für $x \rightarrow \infty$
- b) Nein, da $\psi \rightarrow \infty$ für $x \rightarrow \infty$
- c) Ja, da $\psi(\Theta) = \psi(\Theta + 2\pi)$
- d) Nein, da $\exp(-ax) \rightarrow \infty$ für $x \rightarrow -\infty$

11.2 Berechnen Sie das Produkt der folgenden Wellenfunktionen mit der jeweils konjugiert komplexen Wellenfunktion ($\psi^* \psi$).

- a) $\psi(\Theta) = \sin \Theta + i \cos \Theta$
- b) $\psi(x) = e^{iax}$ ($i = (-1)^{1/2}$)
- c) $\psi(x) = e^{-x^2}$

Lösung:

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

$$b) \psi^* \psi = \exp(-i ax) \exp(i ax) = \exp(-i ax + i ax) = \exp(0) = 1$$

$$c) \psi^* \psi = \exp(-x^2) \exp(-x^2) = \exp(-2 x^2)$$

- 11.3 Gegeben sei die Wellenfunktion $\psi(\varphi) = A e^{im\varphi}$, m ganze Zahl.
Bestimmen Sie A so, dass $\psi(\varphi)$ normiert ist. Benutzen Sie als Volumen-element den Winkel $d\varphi$ und integrieren Sie von 0 bis 2π .

Lösung:

$$W = \int_0^V \psi^* \psi d\tau = 1$$

$$W = \int_0^{2\pi} A^* \exp(-im\varphi) A \exp(im\varphi) d\varphi$$

$$= A^* A \int_0^{2\pi} \exp(-im\varphi + im\varphi) d\varphi$$

$$= A^* A \int_0^{2\pi} 1 \cdot d\varphi = A^* A \varphi \Big|_0^{2\pi} = A^* A 2\pi = 1$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi)$$

- 11.4 Zeigen Sie, dass die Funktion $\psi(x) = C \cos(\alpha x) + D \sin(\alpha x)$ mit $\alpha^2 = 2mE/\hbar^2$ ebenfalls eine allgemeine Lösung der SGL für das Teilchen im Kasten mit unendlich hohen Wänden ist. Verwenden Sie die Randbedingungen des Problems, um die spezielle Lösung – die Wellenfunktion – und die Energieeigenwerte zu erhalten.

Lösung:

Einsetzen der Funktion in SGL:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \alpha^2\psi = [-\alpha^2 C \cos(\alpha x) - \alpha^2 D \sin(\alpha x)] + \alpha^2\psi =$$

$$-\alpha^2 [C \cos(\alpha x) - D \sin(\alpha x)] + \alpha^2\psi = -\alpha^2\psi + \alpha^2\psi = 0 \quad \text{q.e.d.}$$

Randbedingungen: $\psi(0) = 0 \Rightarrow C + 0 = 0$
 $\psi(L) = 0 \Rightarrow D \sin(\alpha L) = 0$

Triviale Lösung: $D = 0 \Rightarrow \psi(x) = 0 \quad \forall x$ physikalisch unsinnig

Nichttriviale Lösung: $\sin(\alpha L) = 0$
 $\Rightarrow \alpha L = n\pi \Rightarrow \alpha = \frac{n\pi}{L}; \quad n = 1, 2, 3 \dots$
 $E = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$

11.5 Zeigen Sie, dass die Wellenfunktionen des Teilchens im Kasten mit unendlich hohen Wänden orthogonal zueinander sind.

Hinweis: $\sin ax \sin bx = \frac{1}{2} [\cos(a-b)x - \cos(a+b)x]$

Lösung:

Als orthogonal bezeichnet man zwei Wellenfunktion, wenn für sie gilt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = 0 \quad \text{für } i \neq j$$

wobei i, j unterschiedliche Zustände mit den jeweiligen Quantenzahlen n_i und n_j symbolisieren. Für das Teilchen im Kasten sind die Wellenfunktionen $\psi_i(x)$ gegeben durch:

$$\psi_i(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_i \pi x}{L}\right)$$

Einsetzen ergibt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = \int_0^L \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_i \pi x}{L}\right) \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_j \pi x}{L}\right) dx$$

Mit

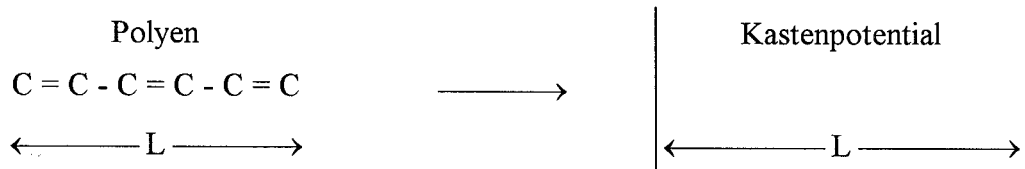
$$\sin ax \sin bx = \frac{1}{2} [\cos((a-b)x) - \cos((a+b)x)]$$

lässt sich das Integral schreiben als:

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx &= \int_0^L \left(\frac{2}{L}\right) \frac{1}{2} \left\{ \cos\left(\frac{[n_i - n_j] \pi x}{L}\right) - \cos\left(\frac{[n_i + n_j] \pi x}{L}\right) \right\} dx = \\
&= \frac{1}{L} \left[\frac{L}{(n_i - n_j) \pi} \sin\left(\frac{[n_i - n_j] \pi x}{L}\right) - \frac{L}{(n_i + n_j) \pi} \sin\left(\frac{[n_i + n_j] \pi x}{L}\right) \right]_0^L = \\
&= \frac{1}{L} \left[\frac{L}{(n_i - n_j) \pi} \left(\sin\left(\frac{[n_i - n_j] \pi L}{L}\right) - \sin(0) \right) - \frac{L}{(n_i + n_j) \pi} \left(\sin\left(\frac{[n_i + n_j] \pi L}{L}\right) - \sin(0) \right) \right] = \\
&= \frac{1}{L} \left[\frac{L}{(n_i - n_j) \pi} \left(\underbrace{\sin[n_i - n_j] \pi}_{=0} \right) - \frac{L}{(n_i + n_j) \pi} \left(\underbrace{\sin[n_i + n_j] \pi}_{=0} \right) \right] = 0
\end{aligned}$$

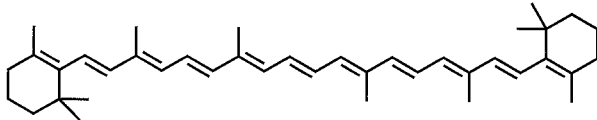
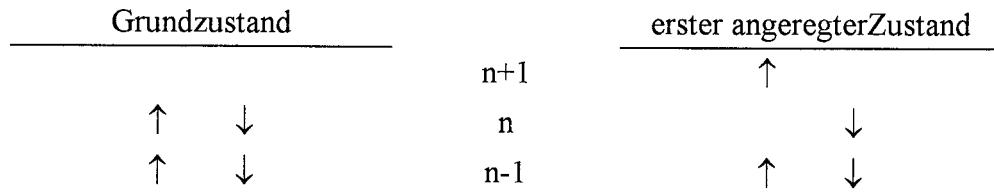
da $n_i \pm n_j = \text{ganze Zahl}$

11.6 In starker Vereinfachung kann man die π -Elektronen in einem linearen



konjugierten Polyen als freie Teilchen in einem eindimensionalen Kasten auffassen, wobei alle Details der Wechselwirkungen vernachlässigt werden: Die Energien und Wellenfunktionen ergeben sich aus folgenden Annahmen:

- 1) Die Kastenlänge L ergibt sich aus der Zahl N der C-C-Bindungen, über die sich das konjugierte π -Elektronensystem erstreckt, wobei als mittlerer C-C-Abstand $R_{CC} = 144 \text{ pm}$ angenommen wird, d.h. $L = N \cdot R_{CC}$.
- 2) Jedem Energieniveau des Kastenmodells werden zwei Elektronen zugeordnet, wobei die Zahl der „freien“ Elektronenpaare gleich der Anzahl der Doppelbindungen ist (Pauli-Prinzip). Die Gesamtenergie ergibt sich als Summe der einzelnen Energien der π -Elektronen.
- 3) Die energetisch tiefste elektronische Anregungsenergie erhält man aus der Differenz der Energien des höchsten besetzten (HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital) und des niedrigsten unbesetzten (LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Energieniveaus.



1 β -Carotin

Berechnen Sie für Hexatrien, Oktatetraen und ~~β -Carotin~~ (Teilaufgabe gestrichen) die Wellenlängen der langwelligsten elektronischen Anregung im Rahmen dieses Modells. Welche Farben erwarten Sie für Lösungen dieser Moleküle?

Lösung:

Teilchen im eindimensionalen Kastenpotential:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [(n_{LUMO})^2 - (n_{HOMO})^2] = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [(n_{HOMO} + 1)^2 - (n_{HOMO})^2]$$

Molekül	N	L	n_{HOMO}	n_{LUMO}
Hexatrien	5	7.0 Å	3	4
Oktatetraen	7	9.8 Å	4	5

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [(n_{HOMO} + 1)^2 - (n_{HOMO})^2] = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [2n_{HOMO} + 1] = \frac{h^2}{8mL^2} [2n_{HOMO} + 1]$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \Rightarrow \lambda = \frac{8mc}{h} \frac{L^2}{2n_{HOMO} + 1} \approx 32.97 \text{ nm} \times \frac{L^2}{2n_{HOMO} + 1}$$

Molekül	$\lambda_{berechnet}$	$\lambda_{experiment}$	Farbe
Hexatrien	230.8 nm	247 nm	farblos
Oktatetraen	351.8 nm	286 nm	gelblich

Die Farben ergeben sich aus dem Wellenlängenbereich $\lambda_{berechnet} \dots 800 \text{ nm}$, da das Molekül für alle Wellenlängen $\lambda \leq \lambda_{berechnet}$ Licht absorbiert.

Hauptursache für die Abweichungen zwischen Rechnung und Experiment ist die Tatsache, daß die Länge der Konjugation nicht linear mit der Kastenlänge steigt.