Einführung in die Physikalische Chemie, Mathematische Methoden (B)
SS 14

Blatt 9

Aufgabe 30

Allgemeiner Ausdruck für die Energie eines Teilchens im Kasten

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m a^2}$$

Gegeben: Kastenlänge a = 560 pm

Aus der Literatur: Masse eines Elektrons $m_e = 9{,}11 \cdot 10^{-31}$ kg
Planck´sches Wirkungsquantum $h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}\ m^2\ kg / s$

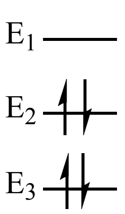
$$E_1 = \frac{1^2 h^2}{8 m a^2} = \frac{h^2}{8 m a^2} = \frac{\left(6{,}63 \cdot 10^{-34} m^2 kg\ \ s^{-1}\right)^2}{8 \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31} kg \cdot \left(560 \cdot 10^{-12} m\right)^2} = 1{,}92 \cdot 10^{-19}\ \frac{m^4 \cdot kg^2}{kg \cdot m^2 \cdot s^2}$$

$$= 1{,}92 \cdot 10^{-19}\ \frac{m^2 kg}{s^2} = 1{,}92 \cdot 10^{-19}\ J$$

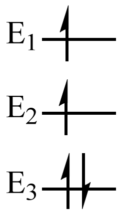
$$E_2 = \frac{2^2 h^2}{8 m a^2} = 4 \cdot \frac{h^2}{8 m a^2} = 4 \cdot E_1 = 4 \cdot 1{,}92 \cdot 10^{-19}\ J = 7{,}68 \cdot 10^{-19}\ J$$

$$E_3 = \frac{3^2 h^2}{8 m a^2} = 9 \cdot \frac{h^2}{8 m a^2} = 9 \cdot E_1 = 9 \cdot 1{,}92 \cdot 10^{-19}\ J = 1{,}73 \cdot 10^{-18}\ J$$

Elektronenverteilung:



Grundzustand



1. angeregter Zustand

Zur Anregung vom Grundzustand in den 1. angeregten Zustand muss die Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus E_2 und E_3 aufgewendet werden:

$$E_3 - E_2 = 9 \cdot E_1 - 4 \cdot E_1 = 5 \cdot E_1 = 5 \cdot 1{,}92 \cdot 10^{-19}\ J = 9{,}60 \cdot 10^{-19}\ J$$

Dies entspricht einer Wellenlänge von:

$E = h \cdot \upsilon$ und $c = \lambda \cdot \upsilon$ $\Rightarrow\ \lambda = c \cdot \frac{h}{E}$

$$\lambda = 3 \cdot 10^8 \frac{m}{s} \cdot \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} m^2 kgs^{-1}}{9{,}60 \cdot 10^{-19} \frac{m^2 kg}{s^2}} = 2{,}07 \cdot 10^{-7} \frac{m \cdot m^{-2} kg \cdot s^2}{s^2 \cdot m^{-2} \cdot kg} = 3{,}45 \cdot 10^{-7} m = 207\, nm$$

Aufgabe 31

Mittlerer Impuls: $\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x)^* \, \hat{p} \, \Psi(x) dx$ $\qquad \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$

Normierungsbedingung: $N^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x)^* \Psi(x) dx = 1 \qquad \Rightarrow N^2 = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x)^* \Psi(x) dx}$

1. $\Psi(\mathrm{x}) = \mathrm{N} \cdot \exp(\mathrm{ikx})$

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} N \cdot \exp(-ikx)(-i\hbar)\frac{d}{dx} N \cdot \exp(ikx) dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx)(-i\hbar) \cdot ik \cdot \exp(ikx) dx$$

Mit N^2 aus der Normierungsbedingung:

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx)\exp(ikx) dx} \int_{-\infty}^{\infty} -i^2 \hbar k \exp(-ikx)\exp(ikx) dx = \hbar k \cdot \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx)\exp(ikx) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx)\exp(ikx) dx} = \hbar k$$

Auch durch Überlegen lösbar:

$\mathrm{N} \cdot \exp(\mathrm{ikx})$ beschreibt ein freies Teilchen mit einem Impuls in Richtung der positiven x-Achse und ist eine Eigenfunktion zu $\hat{\mathrm{p}} = -\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dx}}$. Führt man Impulsmessungen an diesem System durch, wird also immer der Eigenwert $\hbar \mathrm{k}$ gemessen; deshalb muss auch der Mittelwert $\hbar \mathrm{k}$ sein.

Einschub:

Man kann allgemein zeigen, dass der Mittelwert gleich dem Eigenwert ist, wenn die Wellenfunktion eine Eigenfunktion zum untersuchten Operator ist:

$\langle g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n{}^*(x) \hat{G} \Psi_n(x) dx$ $\qquad$ es gilt: $\qquad \hat{G}\Psi_n(x) = \underbrace{g_n}_{Zahl} \cdot \Psi_n(x)$

$$\Rightarrow \langle g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n{}^*(x) g_n \Psi_n(x) dx = g_n \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n{}^*(x) \Psi_n(x) dx}_{=1} = g_n$$

2. $\Psi(x) = N \cdot \cos(kx)$

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} N \cdot \cos(kx)(-i\hbar)\frac{d}{dx} N \cdot \cos(kx)dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} \cos(kx)(-i\hbar) \cdot k \cdot (-\sin(kx))dx$$

$$= N^2 \int_{-\infty}^{\infty} i\hbar k \cdot \underbrace{\cos(kx)}_{gerade\ Fkt.} \cdot \underbrace{\sin(kx)dx}_{ungerade\ Fkt.} = 0$$

Auch diese Teilaufgabe ist durch Überlegen lösbar:
$N \cdot \cos(kx)$ ist eine Superposition aus $\exp(ikx)$ und $\exp(-ikx)$:

$$A \cdot \exp(ikx) + A \cdot \exp(-ikx) = A \cdot \cos(kx) + iA \cdot \sin(kx) + A \cdot \cos(kx) - iA \cdot \sin(kx)$$
$$= 2A \cdot \cos(kx) = N \cdot \cos(kx)$$

(Eulersche Identität: $\exp(imx) = \cos(mx) + i \cdot \sin(mx)$)

$N \cdot \cos(kx)$ beschreibt also ein Teilchen, das sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in positive und negative x-Richtung bewegt. $\exp(ikx)$ bzw. $\exp(-ikx)$ sind jeweils eine Eigenfunktion zum Impulsoperator

$\Rightarrow$ führt man Impulsmessungen durch, erhält man in der Hälfte der Fälle $+\hbar k$, in der anderen Hälfte $-\hbar k$. Der Mittelwert muss also null sein.

Aufgabe 32

Wellenfunktion für Teilchen im Kasten:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad (0 \le x \le L;\ n = 1, 2, 3, ...)$$

Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zwischen a und b anzutreffen (siehe Vorlesung):

$$P(a \le x \le b) = \int_a^b \Psi^*(x,t) \cdot \Psi(x,t) dx$$

D.h. hier:

$$P(a \le x \le b) = \int_a^b \Psi^* \cdot \Psi\, dx = \int_a^b \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) dx = \frac{2}{L} \int_a^b \sin^2\left(\frac{n\pi}{L} x\right) dx$$

allgemein: $\int \sin^2(ax)dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a}\sin(2ax)$ (hier: $a = \frac{n\pi}{L}$)

$$P(a \le x \le b) = \frac{2}{L}\left[\frac{1}{2}x - \frac{L}{4n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)\right]_a^b$$

a) mittleres Drittel, d.h. $\frac{L}{3} \le x \le \frac{2L}{3}$

$$P\left(\frac{L}{3} \le x \le \frac{2L}{3}\right) = \frac{2}{L}\left[\frac{1}{2}x - \frac{L}{4n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)\right]_{L/3}^{2L/3}$$

$$= \frac{2}{L}\left\{\frac{L}{3} - \frac{L}{4n\pi}\sin\left(\frac{4n\pi}{3}\right) - \frac{L}{6} + \frac{L}{4n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi}{3}\right)\right\}$$

$$= \frac{1}{3} - \frac{1}{2n\pi}\left(\sin\left(\frac{4n\pi}{3}\right) - \sin\left(\frac{2n\pi}{3}\right)\right)$$

für n → ∞: $\lim\limits_{n\to\infty} P\left(\frac{L}{3} \le x \le \frac{2L}{3}\right) = \frac{1}{3}$

b) rechtes Drittel, d.h. $\frac{2L}{3} \le x \le L$

$$P\left(\frac{2L}{3} \le x \le L\right) = \frac{2}{L}\left[\frac{1}{2}x - \frac{L}{4n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)\right]_{2L/3}^{L}$$

$$= \frac{2}{L}\left\{\frac{L}{2} - \frac{L}{4n\pi}\underbrace{\sin(2n\pi)}_{=0} - \frac{L}{3} + \frac{L}{4n\pi}\sin\left(\frac{4n\pi}{3}\right)\right\}$$

$$= \frac{1}{3} + \frac{1}{2n\pi}\sin\left(\frac{4n\pi}{3}\right)$$

für n → ∞: $\lim\limits_{n\to\infty} P\left(\frac{2L}{3} \le x \le L\right) = \frac{1}{3}$

⇒ für n → ∞: $\lim\limits_{n\to\infty} P\left(\frac{2L}{3} \le x \le L\right) = \lim\limits_{n\to\infty} P\left(\frac{L}{3} \le x \le \frac{2L}{3}\right) = \frac{1}{3}$

Für große Quantenzahlen n entspricht das quantenmechanische Ergebnis dem klassischen Ergebnis. Im klassischen Bild befindet sich das Teilchen an jedem Ort innerhalb des Kastens mit gleicher Wahrscheinlichkeit, d.h. in einem Drittel des Kastens befindet es sich mit einer Wahrscheinlichkeit von 1/3. Dies entspricht dem Grenzfall der quantenmechanischen Betrachtung für große Quantenzahlen.

Es ist ein Beispiel für das Korrespondenzprinzip, das besagt, dass die Quantenmechanik im Grenzfall hoher Quantenzahlen in die klassische Mechanik übergeht.

c) bei $x = \frac{1}{2}L$

0, da ein diskreter Wert gefragt ist: $P\left(x = \frac{L}{2}\right) = \frac{2}{L}\left[\frac{1}{2}x - \frac{L}{4n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)\right]_{L/2}^{L/2} = 0$

Alle Lösungen ohne Gewähr!!!