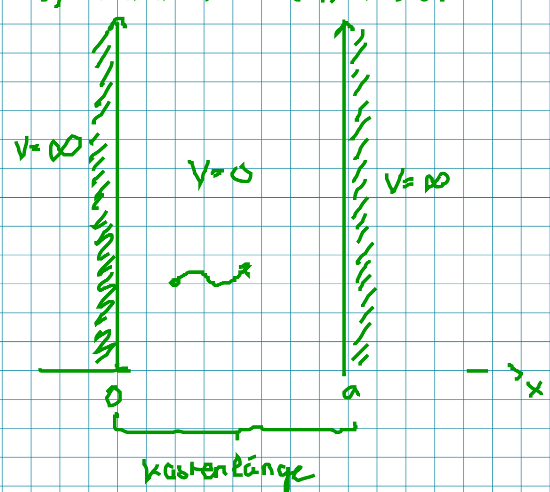
Download this PDF to your computer and go to
www.livescribe.com/player
On iOS, open the PDF in Livescribe+.

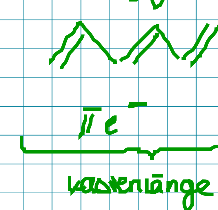
Physikalische Chemie

22.11.18
Donnerstag

b) Teilchen im 1dim Kasten



z.B. konjugiertes System



Unendliche Höhe des Kastens
↳ Elektron kann nicht einfach „runter" vom Molekül.

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi}$$ Schrödinger Gleichung

Außerhalb des Potentialtopfs: $V=\infty$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \infty\Psi = E\Psi \Big\}$$ wurde vernachlässigt → Näherung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} - \infty\Psi$$ ⇒ hat nur triviale Lösung. $\Psi = 0$ d.h. Teilchen nicht außerhalb.

Innerhalb des Potentialtopfs $V=0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + 0\cdot\Psi = E\Psi$$

$$\boxed{\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\Psi}$$

Lsg. $\Psi = N\sin(\alpha x)$

$\Psi' = \alpha N\cos(\alpha x)$

$\Psi'' = -\alpha^2 N\sin(\alpha x) = -\alpha^2\Psi$

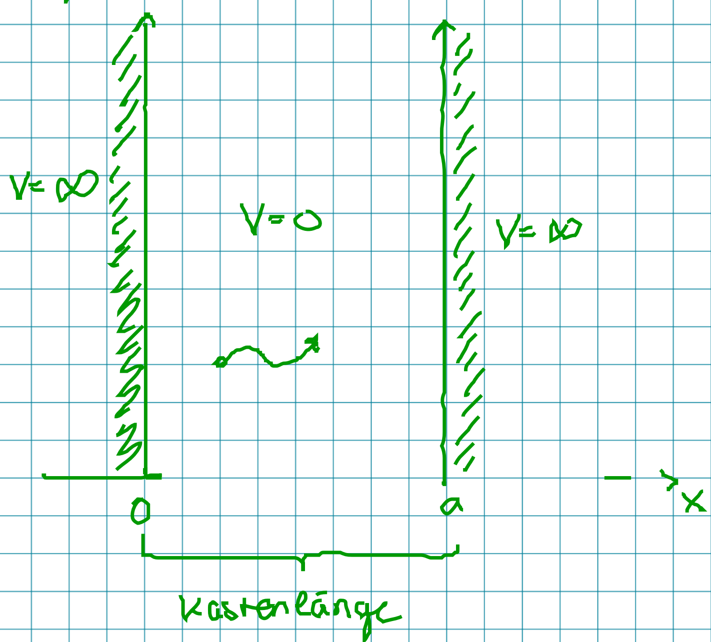
$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$ jeder E-Wert möglich

livescribe

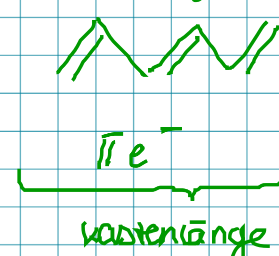
Physikalische Chemie

22.11.18
Donnerstag

b) Teilchen im 1 dim. Kasten



z.B konjugiertes System



Unendliche Höhe des Kastens

↳ Elektron kann nicht einfach „runter" vom Molekül.

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi}$$ Schrödinger Gleichung

Außerhalb des Potentialtopfs: $V=\infty$

$$\left.-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \infty\,\psi = E\psi\right\}$$ wurde vernachlässigt ⇒ Näherung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = \infty\,\psi$$ ⇒ hat nur triviale Lösung: $\psi = 0$ d.h. Teilchen nicht außerhalb.

Innerhalb des Potentialtopfs: $V=0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + 0\cdot\psi = E\psi$$

$$\boxed{\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi}$$

Lsg. $\psi = N\sin(\alpha x)$

$\psi' = \alpha N\cos(\alpha x)$

$\psi'' = -\alpha^2 N\sin(\alpha x) = -\alpha^2\psi$

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$ jeder E-Wert möglich

Randbedingungen: $\psi(0) = \psi(a) = 0$

$$\psi(0) = N\sin(\alpha\cdot 0) = 0$$

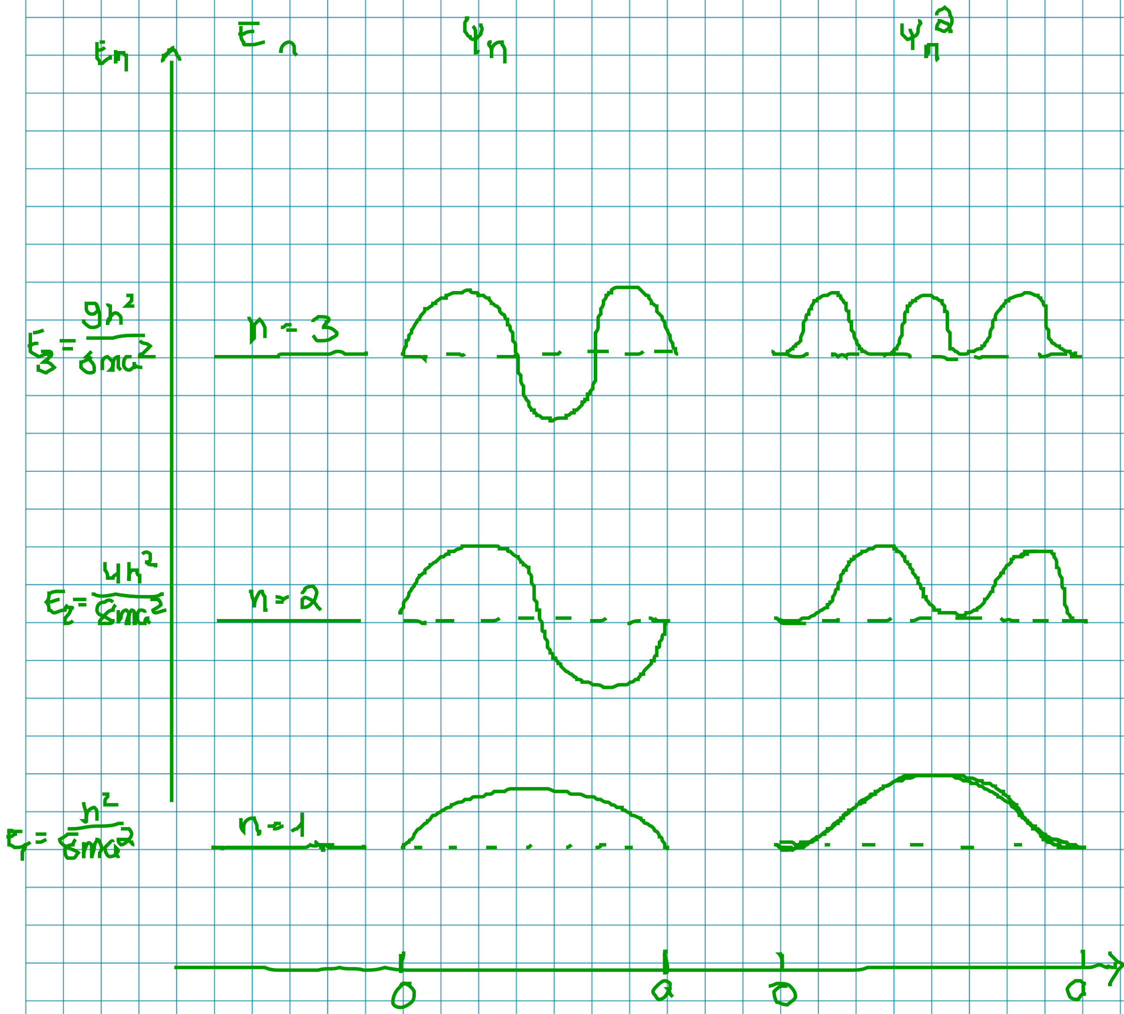
$$\psi(a) = N\cdot\sin(\alpha\cdot a) = 0 \qquad \alpha\cdot a = n\pi$$

$$\alpha = \frac{n\pi}{a} \qquad n = 1,2,3..$$

$$\alpha^2 = \frac{n\pi^2}{a^2} = \frac{2mE_n}{\hbar^2}$$

Energieeigenwerte: $E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m\cdot a^2} = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \quad n = 1,2,3\ldots$

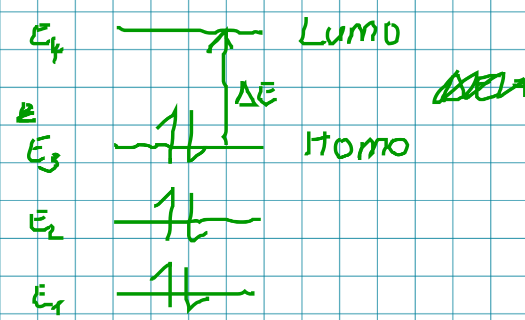
Eigenfunktionen $\boxed{\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\sin\frac{n\pi}{a}x}$ $\quad \sqrt{\frac{2}{a}} = N$ (Normierungs Konstante)



m, a groß $\Rightarrow$ Energieniveaux dicht (Kontinuum)

m, a klein $\Rightarrow$ Quantelung!

Bsp.:  $\rightarrow$ $6\pi e^-$



$$\Delta E = (16-9)\,\frac{h^2}{8ma^2}$$

$$a = 2 \cdot 154\,\mathrm{pm} + 3 \cdot 135\,\mathrm{pm} = 713\,\mathrm{pm}$$

$$\Delta E = 8{,}29 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{J} = h\nu = h\,\frac{c}{\lambda}$$

$$\hookrightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 240\,\mathrm{nm}$$

Eigenschaften WF:

Normierung:

$$\int_0^a |\psi|^2\,dx = N^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a}\,dx$$

$$\frac{n\pi x}{a} = \varphi \;;\quad \frac{d\varphi}{dx} = \frac{n\pi}{a}$$

$$\left(\frac{a}{n\pi}\right) N^2 \int_0^{n\pi} \sin^2\varphi\,d\varphi = N^2 \left(\frac{a}{\cancel{n\pi}}\right)\cdot\left(\frac{\cancel{n\pi}}{2}\right) = 1$$

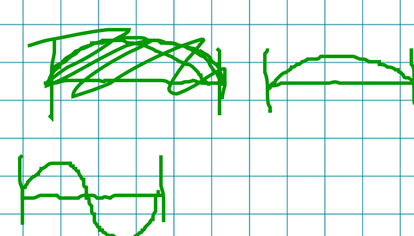
$$\frac{a}{2} N^2 = 1 \iff N = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Orthogonalität:

$$\int_0^a \psi_1 \psi_2\,dx = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$$

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\sin\frac{\pi x}{a}$$

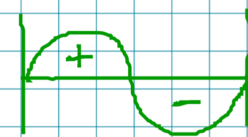
$$\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\sin\frac{2\pi x}{a}$$



$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{\pi x}{a}\,\sin\frac{2\pi x}{a}\,dx \qquad (\sin 2\varphi = 2\sin\varphi\cos\varphi)$$

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \frac{2}{a}\cdot 2\int_0^a \sin^2\frac{\pi x}{a}\,\cos\frac{\pi x}{a}\,dx$$

$$= \frac{4}{a}\left(\frac{a}{3\pi}\sin^3\frac{\pi x}{a}\right)\Big|_0^a = 0$$



$= \Psi_1 \cdot \Psi_2$

Für die WF gilt: $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0$ $\quad \langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle = 1$

$\langle \Psi_1 | \Psi_3 \rangle = 0$

$\vdots$

allg: $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ $\qquad \delta_{ij} \begin{cases} = 1 & i = j \\ = 0 & i \neq j \end{cases}$

Orthonormalsystem

1) WF Ψ_n sind norm.

2) WF Ψ_n, Ψ_m sind paarweise orthogonal

<u>Impuls des Teilchens</u>

Zustand Ψ_1 $\quad p_x$?

$$\hat{p}_x \Psi = -i\hbar \frac{d}{dx}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a} = -i\hbar\frac{\pi}{a}\sqrt{\frac{2}{a}}\cos\frac{\pi x}{a}$$

↳ Ψ_1 ist keine Eigenfunktion von $\hat{p}_x$!

$$\hat{p}_x^2 \Psi_1 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a} = +\hbar^2\frac{\pi^2}{a^2}\underbrace{\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}}_{\Psi_1}$$

Ψ_1 = Eigenwertgleichung

↳ Ψ_1 ist eine Eigenfunktion von $\hat{p}_x^2$

$$p_x^2 = \hbar^2 \frac{\pi^2}{a^2} = 2m E_1$$

$$\hookrightarrow \quad p_x = \pm \sqrt{2m E_1}$$

eine einzelne Messung ergibt entweder $+\sqrt{2mE_1}$ oder $-\sqrt{2mE_1}$

Mittelwert: $$\overline{p_{x,1}} = \int_0^a \Psi_1 \hat{p}_x \Psi_1 \, dx \Big/ \underbrace{\int_0^a \psi_1^2 \, dx}_{=1}$$

$$= \frac{2}{a} \int_0^a \sin \frac{\pi x}{a} \left(-i\hbar \frac{\pi}{a} \cos \frac{\pi x}{a} \right) dx$$

$$= -i\hbar \frac{2}{a} \frac{\pi}{a} \int_0^a \sin \frac{\pi x}{a} \cos \frac{\pi x}{a} \, dx$$

$$= -i\hbar \frac{2\pi}{a^2} \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi x}{a} \right) \Big|_0^a = 0$$