

Lösungen des Übungsblattes 5 zur Vorlesung Theoretische Chemie I WS 2018/19 – Übungsblatt 5

1. (Referenz: Abschnitt 1.14, Kapitel 1; Abschnitt 2.12, Kapitel 2, und Abschnitt MB2.3 *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed., Peter Atkins und Ronald Friedman)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(x, y) \right] \Psi(x, y) = E \Psi(x, y) \quad (1)$$

$$V(x, y) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L_x \wedge 0 \leq y \leq L_y \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

- a) Verwenden den Separationsansatz $\Psi(x, y) = \psi_x(x)\psi_y(y)$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_x(x)\psi_y(y) &= \psi_y(y) \frac{d^2}{dx^2} \psi_x(x) \\ \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi_x(x)\psi_y(y) &= \psi_x(x) \frac{d^2}{dy^2} \psi_y(y) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \psi_y(y) \frac{d^2}{dx^2} \psi_x(x) - \frac{\hbar^2}{2m} \psi_x(x) \frac{d^2}{dy^2} \psi_y(y) &= E \psi_x(x)\psi_y(y) \end{aligned} \quad (2)$$

$\therefore V(x, y) = 0, \quad 0 \leq x \leq L_x \wedge 0 \leq y \leq L_y$. Trennen durch $\psi_x(x)\psi_y(y)$,

$$\frac{1}{\psi_x(x)} \frac{d^2}{dx^2} \psi_x(x) + \frac{1}{\psi_y(y)} \frac{d^2}{dy^2} \psi_y(y) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3)$$

Die ursprüngliche Gleichung kann in zwei Teile aufgeteilt werden.

$$\frac{d^2 \psi_x(x)}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \psi_x(x) \quad \frac{d^2 \psi_y(y)}{dy^2} = -\frac{2mE_y}{\hbar^2} \psi_y(y)$$

mit $E_x + E_y = E$. Beide Gleichungen haben die gleiche Form wie die Gleichung für ein eindimensionales System, und die Randbedingungen sind gleich. Daher können wir die Lösungen sofort schreiben (mit $\Psi(x, y) = \psi_x(x)\psi_y(y)$):

$$\psi_{n_x n_y} = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L_y}\right) \quad (4)$$

$$E_{n_x n_y} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \quad n_x = 1, 2, \dots \quad n_y = 1, 2, \dots \quad (5)$$

- b) (Referenz: Example 2.2, Abschnitt 2.13, Kapitel 2, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed., Peter Atkins und Ronald Friedman)

Für die Entartung, $E_{2,2} = E_{4,1}$

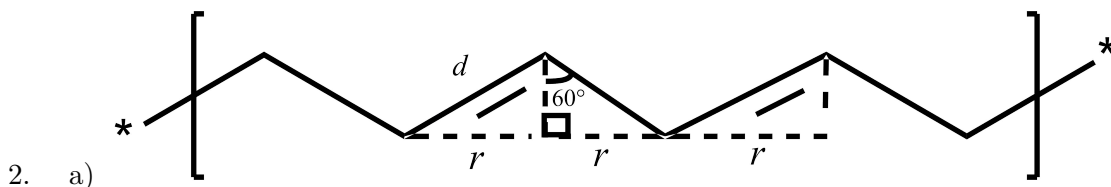
$$\frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{2^2}{L_x^2} + \frac{2^2}{L_y^2} \right) = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{4^2}{L_x^2} + \frac{1^2}{L_y^2} \right)$$

$$\frac{4}{L_x^2} + \frac{4}{L_y^2} = \frac{1}{L_x^2} + \frac{16}{L_y^2}$$

$$\frac{3}{L_x^2} = \frac{12}{L_y^2}$$

$$L_y^2 = 4L_x^2 \implies L_y = 2L_x$$

Um die Bedingung zu bestimmen, sei $L_x = L$, dann $L_y = 2L$.



$$\sin 60^\circ = \frac{r}{d}$$

$$\implies r = d \sin 60^\circ = d \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2}d$$

Wenn man das π -System mit einer Doppelbindungen betrachtet, ist die Länge der Box gleich r . Für das π -System mit N-Doppelbindungen ist die Länge L der Box also direkt proportional zu N , aber die gesamte Länge besteht aus $(N - 1)$ -Einfachbindungen.

$$\therefore L = Nr + (N - 1)r = [Nr + Nr - r] \frac{\sqrt{3}}{2}dN = (2N - 1) \frac{\sqrt{3}}{2}d$$

b)

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8m \cdot (2N - 1)^2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2}d\right)^2} = \frac{n^2 h^2}{8m \cdot (2N - 1)^2 \cdot \frac{3}{4}d^2} \\ &= \frac{n^2 h^2}{6m(2N - 1)^2 d^2} \quad n = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (6)$$

Die Energieniveaus sind direkt proportional zu n^2 . Im Allgemeinen sind für das System mit einer großen Anzahl von Doppelbindungen, d.h. $N \gg 1$, die Energieniveaus direkt proportional zu N^2 .

Für $N \gg 1$, $2N - 1 \approx 2N$.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{6m(2N)^2 d^2} = \frac{n^2 h^2}{24md^2 N^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

- c) Die Anzahl der Elektronen im π -System eines linearen Polyens mit N Doppelbindungen beträgt $2N$. Betrachten Sie die Darstellung des Energieniveaus in **Abbildung 1**. Die Quantenzahlen für das höchste besetzte Niveau (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Niveau (LUMO) sind N bzw. $N + 1$.

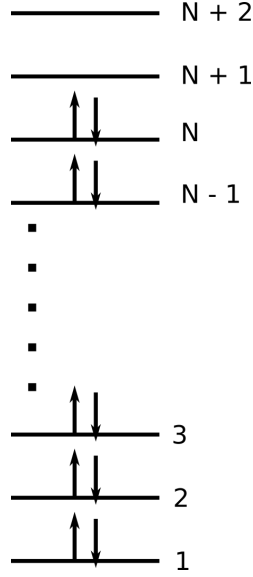


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Besetzung von π -Elektronen in Energieniveaus.

d)

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= E_{LUMO} - E_{HOMO} = E_{N+1} - E_N \\
 &= \frac{h^2}{8mL^2} (n_{LUMO}^2 - n_{HOMO}^2) = \frac{h^2}{8mL^2} [(N+1)^2 - N^2] \\
 &= \frac{h^2}{8mL^2} (N^2 + 2N + 1 - N^2) \\
 &= \frac{h^2}{6md^2(2N-1)^2} (2N+1)
 \end{aligned} \tag{7}$$

Wieder für Systeme mit einer großen Anzahl von Doppelbindungen, d.h., $N \gg 1$, $2N-1 \approx 2N$ und $2N+1 \approx 2N$.

$$\Delta E = \frac{h^2}{6md^2(2N)^2} \cdot 2N = \frac{h^2}{6md^24N^2} \cdot 2N = \frac{h^2}{12md^2N}$$

Hier sind die Energieniveaus umgekehrt proportional zu N .

e) $d = 140 \text{ pm}$, $N = 11$, $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \frac{h^2}{6md^2(2N-1)^2} (2N+1) \\
 &= \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1})^2 (2 \cdot 11 + 1)}{6 (9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}) (140 \times 10^{-12} \text{ m})^2 \cdot (2 \cdot 11 - 1)^2} \\
 &= \frac{(4.39 \times 10^{-67} \text{ kg}^2 \text{ m}^4 \text{ s}^{-2}) (23)}{(5.46 \times 10^{-30} \text{ kg}) (1.96 \times 10^{-20} \text{ m}^2) \cdot 441} \\
 &= 2.14 \times 10^{-19} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 2.14 \times 10^{-19} \text{ J} \\
 &= 1.35 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

Die Wellenlänge der entsprechenden Photonen

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{hc}{\Delta E} \\ &= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{2.14 \times 10^{-19} \text{ J}} = 9.3 \times 10^{-6} \text{ m} \\ &= 930 \text{ nm}\end{aligned}$$

β -Carotin absorbiert experimentell am stärksten zwischen 400 und 500 nm im blau/grünen Bereich des Spektrums. Die berechnete Wellenlänge entspricht dem nahen-IR Bereich. Wir stellen fest, dass die Größenordnung, die durch das Teilchen in einem Kästchen berechnet wird, der des experimentellen Werts entspricht. Der berechnete Wert liegt jedoch möglicherweise nicht immer in der Nähe des tatsächlichen experimentellen Werts.

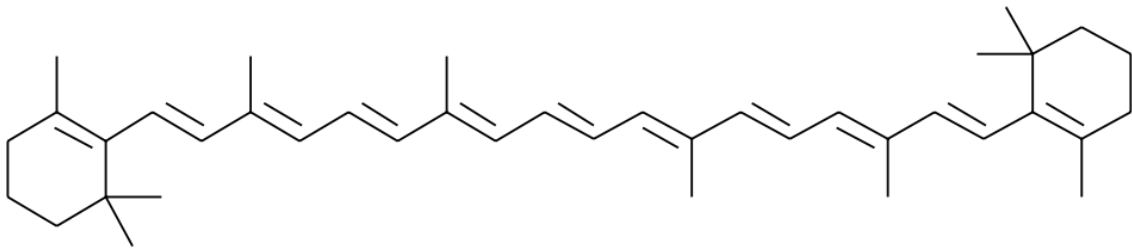


Abbildung 2: Molekülstruktur des β -Carotins.