

Übg. 3: Übungen zur Physikalischen und Theoretischen Chemie I

Teil TC, Jan/Feb. 2003

Hier: TC1

Ausgabe Fr., 24.01.03 (oder Internet), Abgabe: bis Mi, 29.01.03, z.B. Briefkasten AR-K6

11) Gegeben ist die Zustandsfunktion $\Psi(x, t) = \psi(x) \cdot e^{i\omega t}$. Es wird die Observable a mit dem linear-hermiteschen Operator \mathbf{A} gemessen. Die Formel für \mathbf{A} hänge nur von x , nicht von t ab (z.B. $x \cdot$ oder $-1/2 d^2/dx^2$). Wie ändert sich der mittlere Meßwert von a , der Erwartungswert $\bar{a} = \langle \Psi | \mathbf{A} \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$, mit der Zeit, d.h. was ist $d\bar{a}/dt$?

12) Schätze das Verschmierungsprodukt $\Delta x \cdot \Delta p$ für ein Elektron im Kasten der Länge L im Quantenzustand n ab. Für großes n oszilliert $\psi(x) = \sin(n\pi x/L)$ rasch, es ist $\psi(x)^2$ im Mittel $1/2$. Also ist dann $\bar{x} = L/2$; $(\Delta x)^2 = \langle (x - L/2)^2 \cdot 1/2 \rangle / \langle 1/2 \rangle$; $\bar{p} = 0$; $(\Delta p)^2 = 2ME$.

13) Gegeben sei ein würflicher Kasten. Die Energien eines Elektrons darin sind $E_{n_x, n_y, n_z} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\pi^2/2mL^2$. Mache eine Tabelle mit den 3 Quantenzahlen $n_i = 1, 2, \dots$, der Länge des Quantenzahlvektors, $|\vec{n}|$, und der Energie in Einheiten von $[\pi^2/2mL^2]$. Zeichne eine Energieleiter (Orbitalniveauschema) zwischen $E = 0$ und 12.

14) Für konjugierte Ketten der Länge L mit *gleichen* Bindungslängen D ergibt das Kastenmodell für die längstwellige Lichtabsorptionsbande $\lambda = c_1 \cdot L = c_1 \cdot L = c_1 \cdot D \cdot (N + 1)$, wobei N die Zahl der π -Elektronen bzw. die Zahl der Kettenglieder ist. Für *alternierende* Ketten, z.B. Polyene, ergibt das Modell $\lambda = c_2 \cdot L / (1 - c_3 \cdot L)$. a) Welche Werte nehmen die Absorptionswellenlängen für sehr lange Cyanine bzw. für sehr lange Polyene an? Beschreibe das in einem Satz. b) Forme die Beziehung zwischen λ und N (mit $L = (N + 1)D$) so um, dass sich eine Gerade ergibt.

15) Die Absorptionen der ersten 5 Polyene mit $N = 2, 4, 6, 8, 10$ wurden experimentell bestimmt. Zeichne $1/\lambda$ über $1/(N + 1)$. Für welche Kettenlängen erwartet man sichtbare Farbigkeit? (Beachte: die Absorptionsbanden sind breit, Farbigkeit etwa ab $\lambda_{Max} = 350$ nm. Welche Farbe haben sehr lange Polyene?

Verbindung	λ	N
Ethen	162 nm	2
Butadien	217 nm	4
Hexatrien	257 nm	6
Octratrien	290 nm	8
Decapentaen	317 nm	10