

Experimentalphysik IV (PEP4)

Dozent. Prof. S. Jochim

Übung 12

Abgabe am Montag, den 7.7.2014 vor der Vorlesung

Aufgabe 1: Wasserstoff Molekulation (4P)

Das einfachste Molekül ist das einfach ionisierte Wasserstoff-Molekulation H_2^+ und besteht aus zwei Protonen und einem Elektron.

- Wie lautet Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion des Elektrons im H_2^+ -Molekül? In der adiabatischen Näherung soll hierbei der Abstand der Protonen R zunächst als konstant angenommen werden. Rechtfertigen Sie diese Näherung.
- Welche zwei verschiedenen Molekülorbitale erhält man mit der LCAO Methode (linear combination of atomic orbitals) für den Grundzustand des H_2^+ ? Berücksichtigen Sie die Normierung der Molekülorbitale. Stellen Sie die Orbitale als normierte atomare Wellenfunktionen dar.
Das Überlappintegral $S_{AB} = \text{Re} \int \phi_A(r_A) \phi_B(r_B) d^3r$ muss nicht explizit ausgerechnet werden.
- Berechnen Sie den Erwartungswert der Energie für diese Wellenfunktionen. Benutzen Sie dazu folgende Ergebnisse:

Überlappintegral

$$S_{AB} = \text{Re} \int \phi_A(r_A) \phi_B(r_B) d^3r = e^{-\frac{r}{a_0}} \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0}\right)$$

(a_0 ist der Bohrsche Radius)

$$\langle \phi_A | H | \phi_A \rangle = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} (1 + \rho) e^{-2\rho} \quad \text{mit} \quad \rho = \frac{R}{a_0}$$

$$\langle \phi_A | H | \phi_B \rangle = \left(E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) S_{AB} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} (1 + \rho) e^{-\rho}$$

$$E_{1s} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_0}$$

Stellen Sie die Energie der beiden Grundzustandswellenfunktionen als Funktion des Kernabstands ρ in einem Diagramm dar. Wie tief ist das Bindungspotential.

Aufgabe 2: Van-der-Waals Molekül (2P)

Die Van-der-Waals Wechselwirkung zwischen Atomen dominiert für große Abstände bei denen die Wellenfunktion der Teilchen nicht überlappen. In diesem Fall wird das Wechselwirkungspotenzial gut durch das Lennard-Jones Potenzial beschrieben:

$$E(R) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

ϵ und σ sind empirische Konstanten. Berechnen Sie für den konkreten Fall des Argon-Dimers (Ar_2) den Gleichgewichtszustand und die Bindungsenergie des Grundzustands. Für Argon gilt $\epsilon = 0.015 \text{ eV}$ und $\sigma = 0.3148 \text{ nm}$.

Aufgabe 3: Molekülschwingung (4P)

- a) Die Energiedifferenz zwischen dem untersten und dem zweituntersten Schwingungsniveau eines HCl-Moleküls ($m_{\text{H}} = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; $m_{\text{Cl}} = 5.81 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$) beträgt 0.354 eV und das Massenträgheitsmoment ist $I = 2.67 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$. Berechnen Sie aus diesen Angaben den Gleichgewichtsabstand der Kerne, die Rückstellkonstante k , die Nullpunktsenergie und die klassische Schwingungsperiode.
- b) Neben ^{16}O gibt es noch das Isotop ^{18}O (Häufigkeit 0.2%). In der Hochatmosphäre kann es zu der Reaktion $^{14}\text{N}^{16}\text{O} + ^{18}\text{O} \rightarrow ^{14}\text{N}^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ kommen. Ist dies eine exotherme (mit Energiegewinn) oder eine endotherme (Energiezufuhr notwendig) Reaktion? Berechnen Sie den Energieunterschied unter der Annahme, dass alle Moleküle vor und nach der Reaktion im Grundzustand sind.

Aufgabe 4: Molekülrotation (4P)

- a) Diskutieren Sie die Besetzung der Rotationsniveaus im Grundzustand des O_2 -Moleküls bei Zimmertemperatur. Die Rotationskonstante $\hbar^2/(2J)$ für O_2 beträgt $1.78 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$. Welches ist der wahrscheinlichste Rotationszustand? Ab welcher Rotationsquantenzahl wird die Besetzungswahrscheinlichkeit kleiner als beim Grundzustand?
(Hinweise: Die Besetzung der Rotationszustände in einem thermischen Gas folgt der Boltzmann-Verteilung. Berücksichtigen Sie die Entartung der J -Zustände.)
- b) Warum beobachtet man bei zweiatomigen Molekülen keine Rotation um die Molekülachse? Schätzen Sie die entsprechende Anregungsenergie ab. Was folgt daraus für die Rotationsfreiheitsgrade eines Atoms?