

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

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

(a_0 ist der Bohrsche Radius)

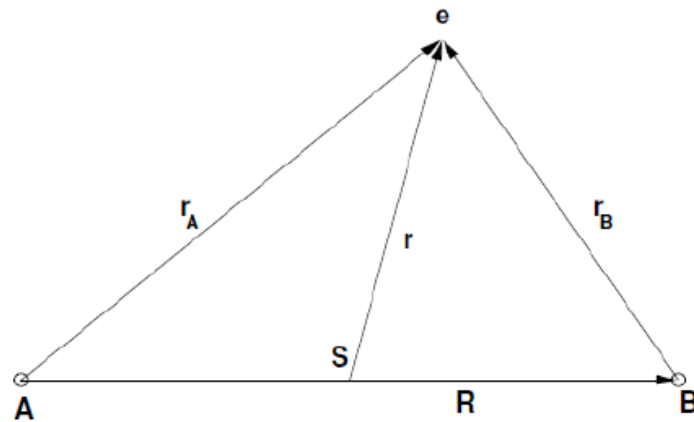
$$\langle \phi_A | H | \phi_A \rangle = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} (1 + \rho) e^{-2\rho} \quad \text{mit} \quad \rho = \frac{R}{a_0}$$

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

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

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

Lösung a)



Die potentielle Energie aus dem Coulomb-Potential der drei Teilchen ist:

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \quad (1)$$

R ist der Abstand der beiden Protonen, r_A und r_B die Abstände des Elektrons zu den Protonen. Bei Vernachlässigung der Elektronenmasse erhält man bezogen auf den Massenschwerpunkt S des Systems

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{2}(r_A + r_B) \\ r_A &= r + \frac{1}{2}R \\ r_B &= r - \frac{1}{2}R \end{aligned}$$

Da die Masse des Elektrons deutlich kleiner als die des Protons ist, kann man näherungsweise annehmen, dass sich das Elektron fast instantan auf Bewegungen der Protonen einstellen kann.

Damit kann die Position der Protonen als fest betrachtet werden und man erhält für jeden Kernabstand R eine Schrödingergleichung für den Elektronenzustand:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_e^2(r)) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \Psi^{el}(r, R) = E \Psi^{el}(r, R) \quad (2)$$

Diese Gleichung lässt sich numerisch beliebig genau lösen, eine analytische Lösung ist allerdings nicht bekannt.

b)

Lösung:

In der *LCAO* Näherung wird angenommen, dass sich das Molekülproblem durch lineare Überlagerung von Atomorbitalen gelöst wird, was für grosse Kernabstände sicher relativ gut erfüllt ist. Hierfür wird die bekannte 1s Wellenfunktion des Wasser stoffs verwendet:

$$\phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_A/a_0} \quad \phi_B(r_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_B/a_0} \quad (3)$$

Da im Molekülzustand nicht mehr unterschieden werden kann, bei welchem Kern sich das Elektron aufhält, müssen beide Möglichkeiten kombiniert werden:

$$\Psi(r, R) = c_A \phi_A(r_A) + c_B \phi_B(r_B) \quad (4)$$

Die Normierungsbedingung

$$\int |\Psi(r, R)|^2 dV = c_A^2 \int |\phi_A(r_A)|^2 d^3r + c_B^2 \int |\phi_B(r_B)|^2 d^3r + 2c_A c_B \text{Re} \int \phi_A \phi_B d^3r = 1 \quad (5)$$

liefert

$$c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB} = 1 \quad (6)$$

mit dem Überlappintegral der beiden Wellenfunktionen

$$S_{AB} = \text{Re} \int \phi_A(r_A) \phi_B(r_B) d^3r. \quad (7)$$

Hierbei wurde verwendet, dass die Atomwellenfunktionen ϕ_A und ϕ_B normiert sind. Dieser Normierungsfaktor hängt von R ab, aber nicht von r .

Aus Symmetriegründen ist $|c_A|^2 = |c_B|^2 = |c|^2$, ausserdem müssen die entstehenden Wellenfunktionen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch beim Vertauschen der Atomorbitale sein, also $c_A = \pm c_B$. Dadurch bleibt auch die notwendige Spiegelsymmetrie des Moleküls erhalten.

Daraus folgen die beiden Lösungen

$$\phi^+ = \frac{\phi_A + \phi_B}{\sqrt{2}\sqrt{1+S_{AB}}} \quad (8)$$

$$\phi^- = \frac{\phi_A - \phi_B}{\sqrt{2}\sqrt{1-S_{AB}}} \quad (9)$$

c)

Lösung:

Der Erwartungswert der Energie ist durch den Hamiltonoperator aus der Schrödingergleichung (2) gegeben:

$$\begin{aligned}\langle E \rangle_{\pm} &= \frac{1}{2 \pm 2S_{AB}} (\langle \phi_A(r_A) | H | \phi_A(r_A) \rangle + \langle \phi_B(r_B) | H | \phi_B(r_B) \rangle \pm 2 \langle \phi_A(r_A) | H | \phi_B(r_B) \rangle) \\ &= \frac{1}{1 \pm S_{AB}} (\langle \phi_A(r_A) | H | \phi_A(r_A) \rangle \pm \langle \phi_A(r_A) | H | \phi_B(r_B) \rangle)\end{aligned}$$

wobei $\langle \phi_A(r_A) | H | \phi_A(r_A) \rangle = \langle \phi_B(r_B) | H | \phi_B(r_B) \rangle$ verwendet wurde.

Unter Verwendung der angegebenen Integrale (siehe Anhang):

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

mit a_0 Bohrscher Radius.

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

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

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

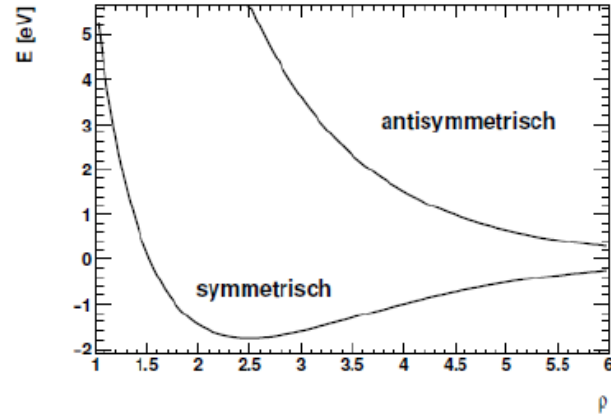
Damit folgt für den Erwartungswert der Energie

$$\begin{aligned}E_{\pm}(\rho) &= \frac{1}{1 \pm S_{AB}} \left[E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \rho a_0} (1 + \rho) e^{-2\rho} \pm \left(E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \rho a_0} \right) S_{AB} \mp \right. \\ &\quad \left. \mp \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} (1 + \rho) e^{-\rho} \right]\end{aligned}$$

Und in Einheiten von E_{1s} :

0

$$E_{\pm}(\rho) = \frac{E_{1s}}{1 \pm S_{AB}} \left[1 + \frac{2}{\rho} (1 + \rho) e^{-2\rho} \pm \left(1 + \frac{2}{\rho} \right) S_{AB} \mp 2(1 + \rho) e^{-\rho} \right]. \quad (17)$$



Es ist hilfreich sich den Verlauf der Funktionen in einem Diagramm zu veranschaulichen. Das Diagramm zeigt, dass nur E_+ ein Minimum ($\rho \approx 2.5$) besitzt und damit einen gebundenen Zustand beschreibt. Durch Einsetzen erhält man eine Bindungsenergie von $0.87E_{1s}$

Anhang: die Integrale (statt a_0 wurde hier a_B geschrieben)

Um das Integral für S_{AB} zu lösen wird eine Transformation in elliptische Koordinaten ausgeführt, d.h.

$$\{R, \vec{r}_A, \vec{r}_B\} \rightarrow \{R, (r_A + r_B)/R, (r_A - r_B)/R, \varphi\},$$

Man schreibt:

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{r_A + r_B}{R} \\ \nu &= \frac{r_A - r_B}{R} \\ \varphi &= \arctan(y/x)\end{aligned}$$

Das Volumenelement ist dadurch

$$dV = \frac{R^3}{8}(\mu^2 - \nu^2)d\mu d\nu d\varphi \quad (10)$$

Für die Koordinaten ergibt sich

$$r_A = \frac{R}{2}(\mu + \nu) \quad (11)$$

$$r_B = \frac{R}{2}(\mu - \nu) \quad (12)$$

$$(13)$$

Für S_{AB} ergibt sich

$$S_{AB} = \frac{1}{\pi a_B^3} \int e^{-(r_A+r_B)/a_B} dV \quad (14)$$

$$= \frac{R^3}{8\pi a_B^3} \left[\int_1^\infty \mu^2 e^{-R\mu/a_B} d\mu \int_{-1}^1 d\nu \int_0^{2\pi} d\varphi - \int_1^\infty e^{-R\mu/a_B} d\mu \int_{-1}^1 d\nu \int_0^{2\pi} d\varphi \right] \quad (15)$$

$$= e^{-R/a_B} \left(1 + \frac{R}{a_B} + \frac{R^2}{3a_B^2} \right) \quad (16)$$

mit Benutzung einer Formelsammlung für das Integral.

Für die einzelnen Erwartungswerte folgt mit $\rho = R/a_B$ und den Koordinaten x des Elektrons, X_A und X_B der beiden Kerne:

$$\begin{aligned} \langle \phi_A(x) | H | \phi_A(x) \rangle &= \int d^3x \phi_A H \phi_A \\ &= E_{1s} + \frac{e^2}{R} - \int d^3x \phi_A^2 \frac{e^2}{x - X_B} \\ &= E_{1s} + \frac{e^2}{R} (1 + \rho) e^{-2\rho} \end{aligned}$$

Hierbei wurden bekannte Ergebnisse des Wasserstoffatoms und

$$\int d^3x \phi_A^2 \frac{e^2}{x - X_B} = \frac{e^2}{R} (1 - e^{-2\rho}(\rho + 1))$$

verwendet. E_{1s} ist die Grundzustandsenergie des Wasserstoffs. Des Weiteren ist

$$\begin{aligned} \langle \phi_A(x) | H | \phi_B(x) \rangle &= \int d^3x \phi_A H \phi_B \\ &= \left(E_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) S_{AB} - \int d^3x \phi_A \phi_B \frac{e^2}{x - X_B} \end{aligned}$$

mit dem sogenannten Austauschintegral

$$\int d^3x \phi_A \phi_B \frac{e^2}{x - X_B} = \frac{e^2}{a_B} (1 + \rho) e^{-\rho}$$

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:

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

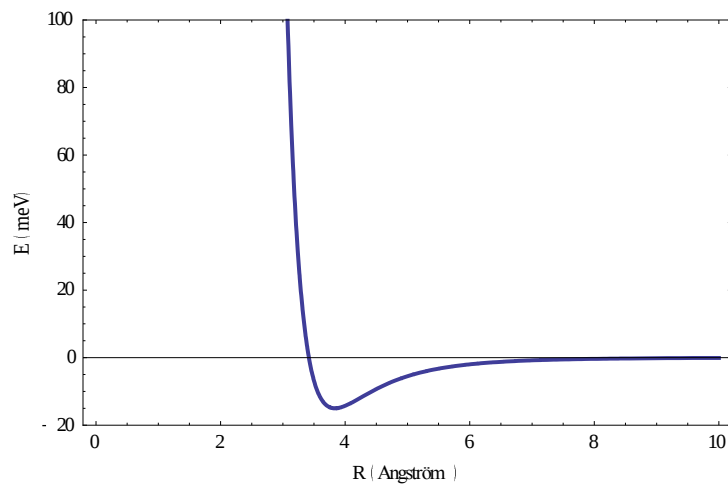
ϵ und σ sind empirische Konstanten. Berechnen Sie für den konkreten Fall des Argon-Dimers (Ar_2) den Gleichgewichtszustand und die Bindungsenergie des Grundzustands. Für Argon gilt $\epsilon = 0.015 \text{ eV}$ und $\sigma = 0.3148 \text{ nm}$.

Lösung:

$$\frac{dE}{dR} = 4 \epsilon \left[-12 \left(\frac{\sigma^{12}}{R^{13}} \right) - 6 \left(\frac{\sigma^6}{R^7} \right) \right] = 0$$

$$\frac{1}{R^7} = \frac{2 \sigma^6}{R^{13}} \quad \rightarrow \quad R^6 = 2 \sigma^6 \quad \rightarrow \quad R_0 = \sqrt[6]{2} \sigma \approx 3.84 \text{ \AA}$$

Bindungsenergie: $E(R_0) = 0.015 \text{ eV}$



Aufgabe 3: Molekülschwingung (4P)

- a) Die Energiedifferenz zwischen dem untersten und dem zweituntersten Schwingungsniveau eines HCl-Moleküls ($m_H = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; $m_{Cl} = 5.81 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$) 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.

Lösung:

Dies ändert aber nur den Gleichgewichtsabstand x_G .

$$\text{a) } m_{\text{red}} = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = 1.62 \cdot 10^{-27} \text{ kg}; \quad x_G = \sqrt{\frac{I}{m_{\text{red}}}} = 1.28 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\omega_0 = \frac{E_1 - E_0}{\hbar} = 5.38 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}, \quad k = m_{\text{red}} \omega_0^2 = 470 \text{ N/m}$$

$$E_0 = \frac{\hbar \omega_0}{2} = \frac{E_1 - E_0}{2} = 0.177 \text{ eV}$$

$$\text{Klassische Periode: } \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_{\text{red}}}} = 5.38 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}, \quad T = \frac{2\pi}{\omega_0} = 1.17 \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

b) Die reduzierte Masse für ^{18}O ist größer als für ^{16}O und somit ist die Energie des Grundzustandes $E = \frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{D/\mu}$ für ^{18}O kleiner. Die Reaktion ist somit exotherm. Der Energieunterschied ist 2.7 %.

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?

Lösung

a) Nach BOLTZMANN ist die Wahrscheinlichkeit dafür, einen Rotationszustand mit der Rotationsquantenzahl N anzutreffen durch

$$W(N) \propto (2N+1)e^{-BN(N+1)/kT} \quad (1)$$

mit $B = \hbar^2/(2I)$ gegeben. Mit dem Faktor $(2N + 1)$ ist der Entartungsgrad eines Rotationszustands berücksichtigt. Bei Zimmertemperatur ist $kT \approx 25$ meV, und somit ist $B/kT \approx 7,1 \cdot 10^{-3}$. Trägt man den BOLTZMANN-Faktor (1) als Funktion der Rotationsquantenzahl N auf, so hat diese Funktion ein Maximum bei $N = 8$, mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit, die mehr als zehnmal größer ist als für $N = 0$. Erst ab $N = 23$ wird der Faktor (1) kleiner als für den Grundzustand mit $N = 0$.

b) Bei einer Rotation um die Kernverbindungsachse gilt $I = 2M(r_K)^2/5$, wobei M die Masse der Atome (im wesentlichen die der Kerne) ist; und r_K ist der Kernradius, der größenordnungsmäßig etwa 10^5 mal kleiner als der Gleichgewichts-Kernabstand r_0 ist, der bei Rotation um eine Achse senkrecht zur Kernverbindungsachse maßgeblich für das entsprechende Trägheitsmoment in ist. Damit ist das Rotationsquant $B = \hbar^2/(2I)$ für eine Rotation um die Kernverbindungsachse auch etwa 10^5 mal größer als für eine Drehachse senkrecht dazu und beträgt u. U. einige tausend eV! Um also den ersten Rotationszustand für eine Drehung um die Kernverbindungsachse anzuregen, muss man etwa diese Energie aufbringen. Das Molekül würde dadurch aber sofort dissoziieren, und schon gar nicht wird es thermisch in diesen Rotationszustand angeregt werden können. Aus diesem Grunde sind auch die Rotationsfreiheitsgrade eines Atoms als ganzes eingefroren, da thermische Anregung niemals erfolgen könnte.