

Übungsblatt 13

13.1: Morsepotential und H_2^+

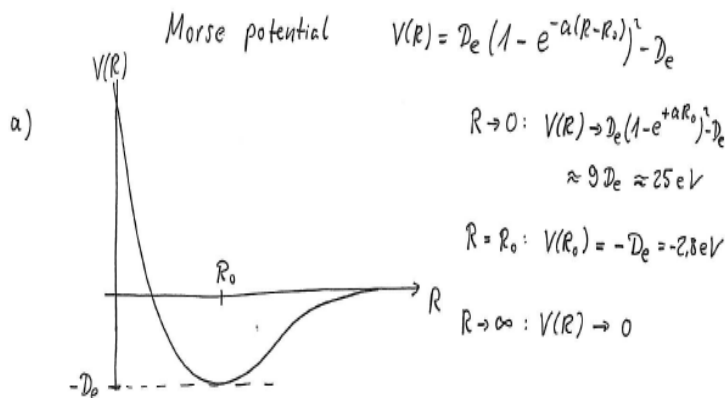
Ein gutes Modell für die Potentialkurve $V(R)$ eines zweiatomigen Moleküls als Funktion des Kernabstand R ist das so genannte Morsepotential:

$$V(R) = D_e \left(1 - e^{-a(R-R_0)} \right)^2 - D_e$$

wobei D_e , a und R_0 Parameter sind (wählen Sie als typisches Beispiel H_2^+ : $R_0 = 2.0 a_B$, $a = 0.708/a_B$, $D_e = 2.8 \text{ eV}$).

- Skizzieren Sie den Verlauf dieser Kurve und betrachten Sie speziell $R = 0$, $R = R_0$, $R \rightarrow \infty$. Bestimmen Sie den Gleichgewichtsabstand (Bindungslänge) und die Tiefe der Potentialmulde.
- Entwickeln Sie die Morsefunktion um das Minimum in eine Taylorreihe bis zum kubischen Term. Bei Abbruch der Taylorreihe nach dem quadratischen Term erhält man die Potentialkurve eines harmonischen Oszillators. Welche Schwingungsfrequenz ergibt sich, wenn M_p die reduzierte Masse des Moleküls bezeichnet? Wie groß müssen die Auslenkungen aus der Ruhelage sein, damit die anharmonische Korrektur (in führender Ordnung) des Potentials von gleicher Größenordnung wie der harmonische Anteil ist?
- Bestimmen Sie für H_2^+ die Nullpunktsenergie in der Näherung eines harmonischen Oszillators (siehe Teil (b)) und die Dissoziationsenergie D_0 ausgehend vom Vibrations-Grundzustand.

Aufgabe 1 Lösung:



$$\text{Min: } \frac{\partial V}{\partial R} = 2 D_e (1 - e^{-a(R-R_0)}) \cdot (-e^{-a(R-R_0)}) (-a) \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow 1 = e^{-a(R-R_0)} \Rightarrow a(R-R_0) = 0 \Rightarrow R = R_0 \quad (V(R_0) = -D_e)$$

b) Taylor series:

$$V(R) \approx V(R_0) + \frac{\partial V}{\partial R} \bigg|_{R_0} (R-R_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \bigg|_{R_0} (R-R_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 V}{\partial R^3} \bigg|_{R_0} (R-R_0)^3 + \dots$$

$$\frac{\partial V}{\partial R} = (+2a D_e) (e^{-a(R-R_0)} - e^{-2a(R-R_0)})$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} = (+2a D_e) (-a e^{-a(R-R_0)} + 2a e^{-2a(R-R_0)}) = 2a^2 D_e (e^{-a(R-R_0)} - 2e^{-2a(R-R_0)})$$

$$\frac{\partial^3 V}{\partial R^3} = (+2a D_e) (a^2 e^{-a(R-R_0)} - 4a^2 e^{-2a(R-R_0)}) = 2a^3 D_e (e^{-a(R-R_0)} - 4e^{-2a(R-R_0)})$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial R} \right|_{R_0} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right|_{R_0} = 2a^2 D_e, \quad \left. \frac{\partial^3 V}{\partial R^3} \right|_{R_0} = 2a^3 D_e (-3) = -6a^3 D_e$$

$$V(R) \approx -D_e + \underbrace{a^2 D_e (R-R_0)^2}_{\text{H.O.}} - \underbrace{a^3 D_e (R-R_0)^3}_{\text{1st anharmonic correction}}$$

Harmonic oscillator, $V(R) = -D_e + a^2 D_e (R-R_0)^2$

$$F = \frac{\partial V}{\partial R} = 2a^2 D_e (R-R_0)$$

Oscillation frequency: $\omega_0 = a \sqrt{\frac{2D_e}{M_r}}$

H_2^+ : $a = 0.708/a_B$, $D_e = 2.8 \text{ eV}$, $M_r = \frac{1}{2} m_p = 0.836 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$$T = \frac{2\pi}{\omega_0} \Rightarrow T_{H_2^+} \approx 14 \text{ fs}$$

1st anharmonic correction $\approx$ H.O.

$$\Rightarrow \left| \frac{-a^3 D_e (R-R_0)^3}{a^2 D_e (R-R_0)^2} \right| = |R-R_0| a \stackrel{!}{\approx} 1 \Rightarrow |R-R_0| \approx \frac{1}{a} = 1.4 a_B$$

(H_2^+)

$\frac{1}{a}$: "width" of potential well

c) Zero-point energy: $\frac{1}{2} \hbar \omega_0 = 2.3 \times 10^{-20} \text{ J} = 144 \text{ meV}$

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} \hbar \omega_0 = 2.66 \text{ eV}$$

13.2: Molekülschwingung

a) Die Energiedifferenz zwischen dem untersten und dem zweituntersten Schwingungsniveau eines HCl-Moleküls ($m_H = 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg; $m_{Cl} = 5.81 \cdot 10^{-26}$ kg) beträgt 0.354 eV und das Massenträgheitsmoment ist $I = 2.66 \cdot 10^{-47}$ kg m². Berechnen Sie aus diesen Angaben den Gleichgewichtsabstand der Kerne, die Rückstellkonstante k , die Nullpunktsenergie und die klassische Schwingungsperiode.

b) Neben ¹⁶O gibt es noch das Isotop ¹⁸O (Häufigkeit 0.2 %). In der Hochatmosphäre kann es zu der Reaktion ¹⁴N¹⁶O + ¹⁸O → ¹⁴N¹⁸O + ¹⁶O 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 2 Lösung:

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

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

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

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

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

13.3: Molekülrotation

a) Diskutieren Sie die Besetzung der Rotationsniveaus im Grundzustand des O_2 -Moleküls bei Zimmertemperatur. Die Rotationskonstante $\hbar^2/(2J)$ für O_2 beträgt $1,78 \cdot 10^{-4}$ 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.