

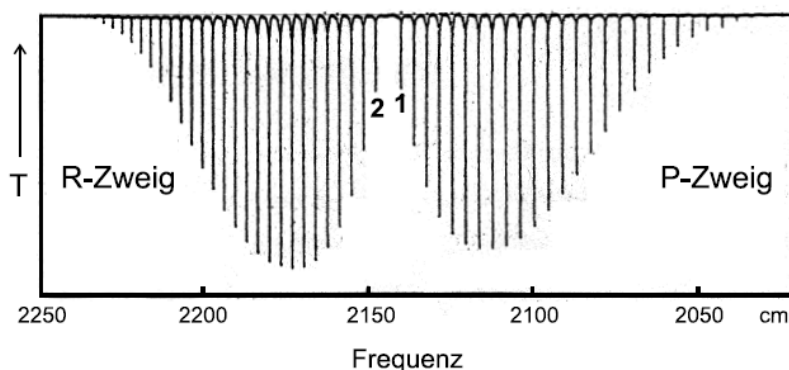
Klausurübungen für Examenskandidaten (experimentelle Physik, Lehramt vertieft)  
 Prof. Dr. Bert Hecht

Ausgegeben am 05.06.2007, Übungen jeweils Dienstag um 10:15 in SR 7  
 Übungsblätter und Vorlesungsfolien im Internet: [www.nanoscale-optics.de](http://www.nanoscale-optics.de) → teaching  
 Für Rückfragen: hecht@physik.uni-wuerzburg.de, Zimmer B 032, Tel. 888-5863

**Lösung Blatt 5: Molekülphysik**

**Aufgabe 9 (gestellt im Herbst 1999): Infrarotspektrum von Kohlenmonoxid (30 Punkte)**

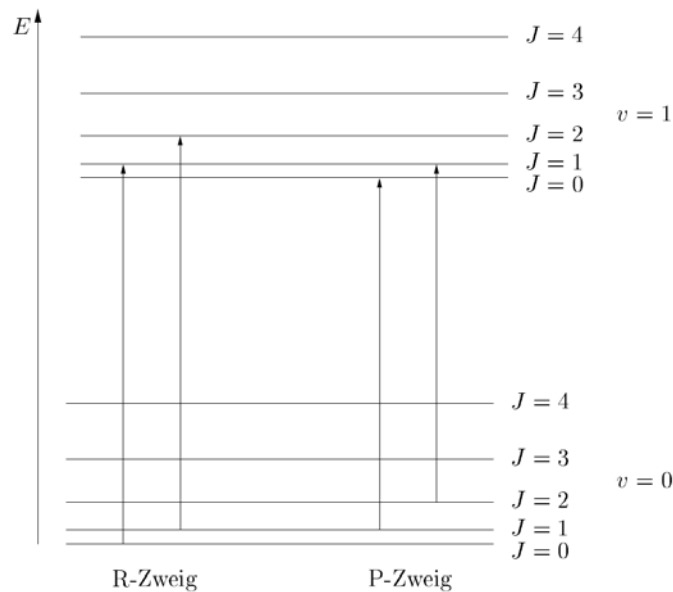
Im Rotations-Schwingungsspektrum ( $E_{\text{rot}} = BJ(J+1)$  mit  $B = \frac{h^2}{2I}$ ,  $E_{\text{vib}} = h\omega(v + \frac{1}{2})$ ) misst man bei 300 K die abgebildete Transmission ( $T$ ) einer  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -Probe als Funktion der Frequenz (hier:  $\frac{\nu}{c}$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):



Die gekennzeichneten Peaks liegen bei: (1)  $2140 \text{ cm}^{-1}$  und (2)  $2147 \text{ cm}^{-1}$ .

- Geben Sie ein Energieniveauschema an, in dem je 2 Übergänge aus dem P- und R-Zweig des abgebildeten Spektrums mit den Quantenzahlen für Grundzustand und angeregten Zustand eingezeichnet sind. (3 Punkte)
- Wie lauten die Auswahlregeln, die dieses Spektrum erzeugen? (2 Punkte)
- Nehmen Sie zunächst an, dass  $B$  für  $v = 0$  und  $v = 1$  den gleichen Wert hat. Bei welcher Frequenz (in  $\text{cm}^{-1}$ ) würde man den Übergang einer reinen Schwingungsanregung aus dem Grundzustand erwarten? (4 Punkte)
- Welche Frequenz (in  $\text{cm}^{-1}$ ) hätte diese Anregung für das Molekül  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ? (3 Punkte)
- Wie groß ist der C-O-Abstand, berechnet aus den Positionen der Peaks (1) und (2)? (5 Punkte)
- Wodurch wird qualitativ die Intensitätsverteilung im P- und R-Zweig bestimmt? (6 Punkte)
- Warum ist der Abstand der Peaks bei  $2175 \text{ cm}^{-1}$  kleiner als der von den Peaks um  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ? Berechnen Sie dazu die Energien für die Übergänge ( $v = 0, J - 1$ )  $\rightarrow$  ( $v = 1, J$ ) und ( $v = 0, J$ )  $\rightarrow$  ( $v = 1, J - 1$ ). (4 Punkte)  
*Hinweis:* Beachten Sie, dass  $B$  für  $v = 0$  und  $v = 1$  unterschiedliche Werte annimmt!
- Würde man für Stickstoff ein ähnliches Infrarotspektrum erwarten (Grund)? (3 Punkte)

a) & b)



$$\Delta J = +1 \quad \Delta J = -1$$

$$\Delta v = 0, \pm 1$$

c) Die Gesamtenergie lautet

$$E(v, J) = E_{\text{vib}}(v) + E_{\text{rot}}(J) = \hbar\omega \left( v + \frac{1}{2} \right) + BJ(J+1)$$

Für den P-Zweig gilt ( $v=0, J$ )  $\rightarrow$  ( $v=1, J-1$ ). Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{P}}(J) &= E(v=1, J-1) - E(v=0, J) = \\ &= \hbar\omega + B(J-1)J - BJ(J+1) = \hbar\omega - 2BJ. \end{aligned} \quad (1)$$

Für den R-Zweig gilt ( $v=0, J$ )  $\rightarrow$  ( $v=1, J+1$ ). Und somit

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{R}}(J) &= E(v=1, J+1) - E(v=0, J) = \\ &= \hbar\omega + B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = \hbar\omega + 2B(J+1). \end{aligned} \quad (2)$$

Somit bekommen wir unter Ausnützung der beiden gegebenen Linien 2 Gleichungen mit zwei Unbekannten. Linie 1: höchstenergetische Linie im P-Zweig. Nach (1) ist das charakterisiert durch  $J=1$ . Linie 2: niederenergetische Linie im R-Zweig. Nach (2) ist das charakterisiert durch  $J=0$ . Somit gilt

$$E_1 = \hbar\omega - 2B \text{ sowie } E_2 = \hbar\omega + 2B. \text{ Addition der beiden Gleichungen ergibt } \hbar\omega = \frac{E_1 + E_2}{2}.$$

Das Ergebnis – die Wellenzahl eines rein vibronischen Übergangs – folgt, wenn man die Energien wie angegeben in Wellenzahlen einsetzt:  $\frac{2140\text{cm}^{-1} + 2147\text{cm}^{-1}}{2} = 2143.5\text{cm}^{-1}$ .

d) Die Schwingungsfrequenz ist gegeben durch  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , wobei  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  die reduzierte

Masse des Moleküls ist. Da die Stärke der chemischen Bindung und somit  $k$  nicht von der Isotopenmasse abhängen kann, skaliert die Schwingungsfrequenz wie das Verhältnis der inversen Wurzeln der reduzierten Massen.

$$\frac{\bar{\nu}_0(^{12}\text{C}^{18}\text{O})}{\bar{\nu}_0(^{12}\text{C}^{16}\text{O})} = \sqrt{\frac{\mu(^{12}\text{C}^{16}\text{O})}{\mu(^{12}\text{C}^{18}\text{O})}} = 0.9759.$$

e)  $E_1 = \hbar\omega - 2B$ , und  $E_2 = \hbar\omega + 2B$ . Damit wird  $E_2 - E_1 = 4B$ , mit  $B = \frac{\hbar^2}{2\theta}$ . Die Definition von  $\theta$  wiederum lautet wie folgt:  $\theta = \mu r^2$ . Damit ergibt sich

$r = \sqrt{\frac{2\hbar^2}{\mu(E_2 - E_1)}}$ , wobei die Energiedifferenz in Joule eingesetzt werden muss

( $E[J] = 1.98648 \cdot 10^{-23} \frac{J}{\text{cm}^{-1}} \bar{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ ). Man erhält  $1.19 \text{ \AA}$ .

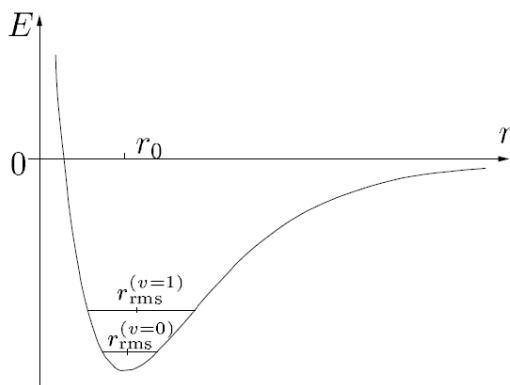
f) Die Intensitätsverteilung in Rotations-Schwingungsspektren ist im Wesentlichen durch die Besetzungswahrscheinlichkeit der Ausgangszustände gegeben. Bei diesen ist die Entartung des jeweiligen Zustands entscheidend:

$$\frac{N(J)}{N(0)} = (2J + 1) \cdot e^{-\frac{B}{k_B T} J(J+1)}$$

. Für kleine  $J$  dominierte der lineare Anstieg mit  $J$ , dann gewinnt der exponentielle Zerfall.

g)

Wie in der Angabe bereits erwähnt, ist die Rotationskonstante  $B$  abhängig vom Oszillatorzustand  $v$ . Dies wäre beim rein harmonischen Oszillator nicht der Fall und ist ein Effekt der Anharmonizität.



In nebenstehender Skizze sieht man als durchgezogene Linie den qualitativen Verlauf des Potentials in Abhängigkeit vom Atomabstand  $r$ . Die gestrichelte Linie gibt die harmonische Näherung wieder. Es wird deutlich, dass der mittlere Abstand  $\langle r \rangle$  bzw. das mittlere Abstandsquadrat  $\langle r^2 \rangle$  mit zunehmender Energie also höherem  $v$  zunimmt.

Damit nimmt das Trägheitsmoment  $\Theta \propto \langle r^2 \rangle$  mit zunehmendem  $v$  zu und damit die Rotationskonstante  $B \propto \frac{1}{\Theta}$  ab. Bei den Energie-Niveaus sollte man also die  $v$ -Abhängigkeit von  $B_v$  berücksichtigen:

$$E(v, J) = \hbar\omega \left( v + \frac{1}{2} \right) + B_v J(J+1) .$$

Bestimme zunächst die Übergangsfrequenz für  $(v = 0, J - 1) \rightarrow (v = 1, J)$  (R-Zweig):

$$\begin{aligned} hc\bar{\nu}_R(J) &= E(v = 1, J) - E(v = 0, J - 1) = \\ &= \hbar\omega \left( 1 + \frac{1}{2} \right) + B_1 J(J+1) - \hbar\omega \left( 0 + \frac{1}{2} \right) - B_0 (J - 1)J = \\ &= \hbar\omega + B_1 (J^2 + J) + B_0 (-J^2 + J) = \\ &= \hbar\omega + (B_0 + B_1) J - (B_0 - B_1) J^2 . \end{aligned}$$

Für den P-Zweig also den Übergang  $(v = 0, J) \rightarrow (v = 1, J - 1)$  gilt:

$$\begin{aligned} hc\bar{\nu}_P(J) &= E(v = 1, J - 1) - E(v = 0, J) = \\ &= \hbar\omega \left( 1 + \frac{1}{2} \right) + B_1 (J - 1)J - \hbar\omega \left( 0 + \frac{1}{2} \right) - B_0 J(J + 1) = \\ &= \hbar\omega + B_1 (J^2 - J) + B_0 (-J^2 - J) = \\ &= \hbar\omega - (B_0 + B_1) J - (B_0 - B_1) J^2 . \end{aligned}$$

Also gilt:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_P(J) &= \bar{\nu}_0 - \frac{B_0 + B_1}{hc} J - \frac{B_0 - B_1}{hc} J^2 , \\ \bar{\nu}_R(J) &= \bar{\nu}_0 + \frac{B_0 + B_1}{hc} J - \frac{B_0 - B_1}{hc} J^2 . \end{aligned}$$

Der Abstand benachbarter Linien in den Zweigen beträgt damit:

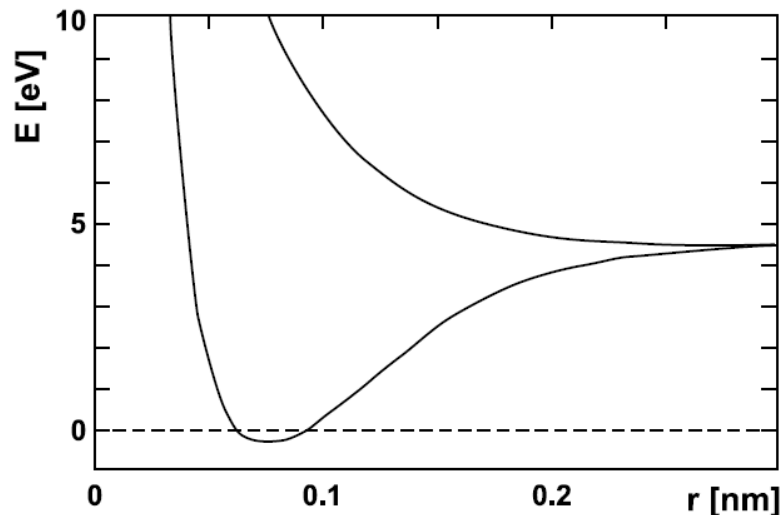
$$\begin{aligned} \Delta\bar{\nu}_P(J) &= \bar{\nu}_P(J - 1) - \bar{\nu}_P(J) = \\ &= \bar{\nu}_0 - \frac{B_0 + B_1}{hc} (J - 1) - \frac{B_0 - B_1}{hc} (J - 1)^2 - \\ &\quad - \bar{\nu}_0 + \frac{B_0 + B_1}{hc} J + \frac{B_0 - B_1}{hc} J^2 = \\ &= \frac{B_0 + B_1}{hc} + \frac{B_0 - B_1}{hc} (2J - 1) . \\ \Delta\bar{\nu}_R(J) &= \bar{\nu}_R(J) - \bar{\nu}_R(J - 1) = \\ &= \bar{\nu}_0 + \frac{B_0 + B_1}{hc} J - \frac{B_0 - B_1}{hc} J^2 - \\ &\quad - \bar{\nu}_0 - \frac{B_0 + B_1}{hc} (J - 1) + \frac{B_0 - B_1}{hc} (J - 1)^2 = \\ &= \frac{B_0 + B_1}{hc} - \frac{B_0 - B_1}{hc} (2J - 1) . \end{aligned}$$

Ohne oben besprochenen anharmonischen Effekt wäre  $B_0 = B_1$ , womit der Abstand benachbarter Linien in beiden Zweigen immer gleich  $\frac{B_0+B_1}{hc}$  wäre. Da aber  $B_0 > B_1$  gilt, ist dieser Abstand im R-Zweig (um  $2175 \text{ cm}^{-1}$ ) kleiner als im P-Zweig (um  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ). Mit zunehmendem  $J$  vergrößert sich dieser Unterschied.

**Aufgabe 10 (gestellt im Herbst 1997): Zwei H-Atome → H<sub>2</sub>-Molekül**

**(20 Punkte)**

In dem Diagramm rechts sind die Potentialkurven des H<sub>2</sub>-Moleküls im elektronischen Grundzustand dargestellt, d. h. die potentielle Energie  $E$  der beiden Zustände als Funktion des Kernabstands  $r$ .



- 2.1 Geben Sie den Gesamtspin und die Multiplizität der beiden Zustände an, zu denen die Potentialkurven gehören. (3 Punkte)
- 2.2 Warum ist der Strahlungsübergang durch Dipolstrahlung zwischen den beiden gezeigten Potentialkurven nicht erlaubt? (1 Punkt)
- 2.3 Welches Prinzip gilt für die Übergänge zwischen Rotations-Schwingungs-Niveaus in verschiedenen elektronischen Zuständen von Molekülen? Was ist die anschauliche Bedeutung dieses Prinzips? (2 Punkte)

Die oben gefragten Auswahlregeln gelten nicht für eine Anregung durch Elektronenstoß, wohl gilt aber (näherungsweise) die Franck-Condon-Regel.

- 2.4 Schildern Sie die ablaufenden Prozesse, wenn ein Wasserstoffmolekül im Grundzustand durch Elektronenstoß in die obere der beiden Potentialkurven angeregt wird und das Molekül nicht mit anderen Teilchen wechselwirken kann. Wie groß ist die dabei frei werdende Energie und in welche Form wird sie umgewandelt? (5 Punkte)
- 2.5 Das Tal der unteren Potentialkurve soll durch folgenden Parabelansatz angenähert werden:

$$E = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad \text{mit} \quad k = 573 \frac{\text{J}}{\text{m}^2} .$$

Geben Sie die Formel zur Berechnung der Vibrationsenergien an (harmonischer Oszillator) und berechnen Sie die Energien in eV für die Schwingungsquantenzahlen  $v = 0$ ,  $v = 1$  und  $v = 2$ . (5 Punkte)

- 2.6 Tragen Sie in der zugehörigen Potentialkurve die Lage dieser Vibrationsniveaus ein und skizzieren Sie die Rotationsniveaus, charakterisiert durch die Quantenzahl  $J$ . Wie ist der Energienullpunkt der Abbildung gewählt? (3 Punkte)
- 2.7 Entnehmen Sie dem Diagramm die Dissoziationsenergie  $D$  für Wasserstoff. (1 Punkt)

## 2.1:

Im Grundzustand des Wasserstoffmoleküls sind die Spins der beiden Elektronen entgegengesetzt gerichtet. Das kann man sich so erklären, dass sich beide Elektronen im tiefstgelegenen Molekülorbital befinden und wegen des Pauli-Prinzips verschiedene Spin-Quantenzahlen haben müssen. Dieser sogenannte bindende Zustand führt zur unteren Potentialkurve. Der Gesamtspin ist also  $S = 0$  und die Multiplizität  $2S + 1 = 1$ , weshalb man ein Singulett erhält.

Sind die beiden Spins dagegen parallel ausgerichtet, was zu Spin  $S = 1$  und Multiplizität  $2S + 1 = 3$ , also einem Triplett führt, so bekommt man mit geringer werdendem Abstand der Kerne eine zunehmende Abstoßung. Dies wird durch das Pauli-Prinzip erklärbar, da beide Elektronen nicht im selben Orbital Platz haben. Dadurch erhält man den antibindenden Zustand, der durch die obere der beiden Potentialkurven dar-

## 2.2:

Es gilt die Auswahlregel  $\Delta S = 0$

## 2.3: Frank-Condon-Prinzip

## 2.4:

Da  $\Delta S = 0$  bei Elektronenstoßanregung nicht gilt (siehe Angabe!), kann das im Grundzustand befindliche Wasserstoffmolekül in den antibindenden Zustand angeregt werden. Da dort aber  $S = 1$  gilt, kann es sich nicht mehr über Dipolstrahlung abregen, weil dies das Interkombinationsverbot verletzen würde. Das Molekül kann auch nicht mit weiteren Teilchen wechselwirken, sodass der antibindende Zustand vom elektronischen Standpunkt gesehen metastabil ist. Die Kerne besitzen dadurch eine relativ hohe potentielle Energie, die sie durch Dissoziation abgeben. Die beiden dabei entstehenden Wasserstoffatome tragen die frei werdende Energie als kinetische Energie davon.

Das Wasserstoffmolekül soll sich im Grundzustand befinden, also auch im Schwingungsgrundzustand. Die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist in diesem Fall genau in der Mitte zwischen den klassischen Umkehrpunkten. Unter Beachtung des Franck-Condon-Prinzips erfolgt der Übergang durch Elektronenstoß vertikal nach oben. Aus der Skizze der Angabe kann man dadurch ablesen, dass das Molekül dann etwa die Energie  $E^* = 9,8 \text{ eV}$  hat. Nach der Dissoziation ist die potentielle Energie  $E_\infty = 4,5 \text{ eV}$ . Die Differenz  $E_{\text{kin}} = \Delta E = E^* - E_\infty = 9,8 \text{ eV} - 4,5 \text{ eV} = 5,3 \text{ eV}$  wird als kinetische Energie frei.

## 2.5:

Nähert man die untere Potentialkurve durch den harmonischen Oszillator aus der Angabe an, so bringt man diesen Term auf die übliche Form

$$E(r) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 (r - r_0)^2 \quad \Rightarrow \quad k = \mu \omega^2 \quad \Rightarrow \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

mit der klassischen Oszillator(kreis)frequenz  $\omega$ . Die Größe  $\mu$  ist die reduzierte Masse des Zweikörperproblems der beiden Wasserstoffkerne. Geht man von zwei Protonen aus, so gilt  $\mu = \frac{1}{2} m_p$ . Die Vibrationsenergien lauten dann im Vergleich zur Minimumsenergie des Potentials:

$$E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \sqrt{\frac{2k}{m_p}} \cdot \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}_0.$$

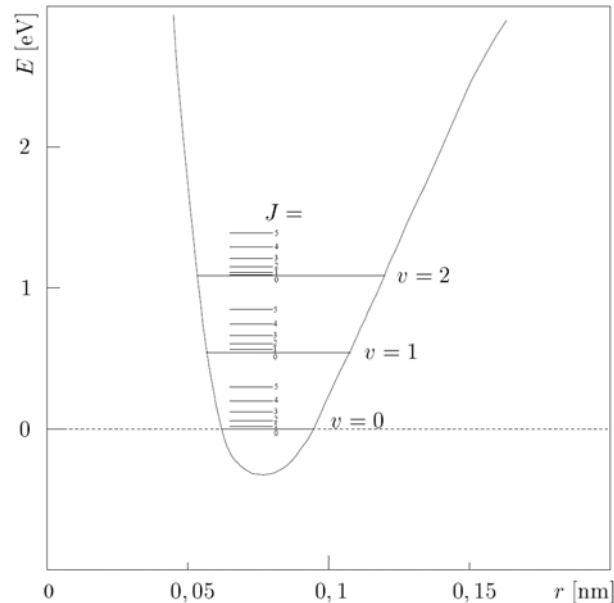
Mit dem Vorfaktor

$$\begin{aligned} \hbar \sqrt{\frac{2k}{m_p}} &= \frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 573 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}}{1,67265 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = \\ &= 8,73 \cdot 10^{-20} \text{ J} = \frac{8,73 \cdot 10^{-20} \text{ eV}}{1,6022 \cdot 10^{-19}} = 0,545 \text{ eV} \end{aligned}$$

erhält man dann folgende Schwingungsenergien:

$$\begin{aligned} E_{v=0} &= \frac{1}{2} \cdot 0,545 \text{ eV} = 0,272 \text{ eV}, \\ E_{v=1} &= \frac{3}{2} \cdot 0,545 \text{ eV} = 0,817 \text{ eV}, \\ E_{v=2} &= \frac{5}{2} \cdot 0,545 \text{ eV} = 1,362 \text{ eV}. \end{aligned}$$

## 2.6:



## 2.7:

Die Dissoziationsenergie ist die Menge an Energie, die man aufwenden muss, um das Wasserstoffmolekül vom Schwingungs- und Rotationsgrundzustand (hier  $E = E(v = 0, J = 0) = 0$ ) in den dissoziierten Zustand (hier  $E = E_\infty = 4,5 \text{ eV}$ , siehe Aufgabenteil 2.4) anzuregen. Die nötige Energie ist:

$$D = E_\infty - E(v = 0, J = 0) = 4,5 \text{ eV} - 0 = 4,5 \text{ eV}.$$