

Moleküle und Wärmestatistik

Musterlösung

22.08.2008

1 Molekülbindung

Ein Molekül bestehe aus zwei Atomkernen A und B und zwei Elektronen.

- a) Wie lautet der Ansatz für die symmetrische Wellenfunktion in der Molekülorbitalnäherung?

Lösung:

Der Ansatz für eine symmetrische Wellenfunktion eines 2-atomigen Moleküls mit zwei Elektronen lautet:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi^s(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^s(\mathbf{r}_2) \quad (1)$$

wobei \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 die Koordinaten der beiden Elektronen sind. Bei der Molekülorbitalnäherung wird die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen vernachlässigt. Die Gesamtwellenfunktion ist das Produkt der Lösungen des Moleküls mit nur einem Elektron (LCAO-Näherung):

$$\Psi^s(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} (\Phi_A(\mathbf{r}) + \Phi_B(\mathbf{r})) \quad (2)$$

Zusammen ergibt sich also

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c [\Phi_A(\mathbf{r}_1) + \Phi_B(\mathbf{r}_1)] \cdot [\Phi_A(\mathbf{r}_2) + \Phi_B(\mathbf{r}_2)] \quad (3)$$

- b) Zerlegen Sie diese Wellenfunktion in einen Anteil ionischer und einen Anteil kovalenter Bindung.

Lösung: Zunächst wird die Wellenfunktion ausmultipliziert:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & c[\Phi_A(\mathbf{r}_1)\Phi_A(\mathbf{r}_2) + \Phi_B(\mathbf{r}_1)\Phi_B(\mathbf{r}_2) \\ & + \Phi_A(\mathbf{r}_1)\Phi_B(\mathbf{r}_2) + \Phi_B(\mathbf{r}_1)\Phi_A(\mathbf{r}_2)] \end{aligned} \quad (4)$$

Die beiden Terme in der ersten Zeile beschreiben den Fall, dass beide Elektronen jeweils an einem der beiden Atome sind (\rightarrow ionische Bindung). Die beiden Terme in der zweiten Zeile beschreiben den Fall, dass ein Elektron an einem Kern ist und das andere am anderen Kern (\rightarrow kovalente Bindung). Die Gesamtwellenfunktion lässt sich also als Summe eines ionischen und eines kovalenten Anteil darstellen:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{ionisch}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \Psi_{kovalent}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (5)$$

Anmerkung:

Bei der Molekülorbitalnäherung wird der ionische Anteil der Bindung überschätzt. Daher liefert der folgende Ansatz bessere Ergebnisse:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (1 - \lambda)\Psi_{ionisch}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + (1 + \lambda)\Psi_{kovalent}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (6)$$

c) Wie ist die relative Spinstellung der Elektronen in diesem Fall? Welches Prinzip liegt dem zugrunde?

Lösung

Da die Gesamtwellenfunktion von Fermionen unter Teilchenaustausch antisymmetrisch sein muß, und da die Ortswellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ symmetrisch ist, muß die Spinwellenfunktion antisymmetrisch sein.

Die Spinwellenfunktion lauten bei parallelen Spins:

$$\sigma(S = 1) = \begin{cases} \sigma^{up} \cdot \sigma^{up} & m_s = +1 \\ \sigma^{up} \cdot \sigma^{down} + \sigma^{down} \cdot \sigma^{up} & m_s = 0 \\ \sigma^{down} \cdot \sigma^{down} & m_s = -1 \end{cases} \quad (7)$$

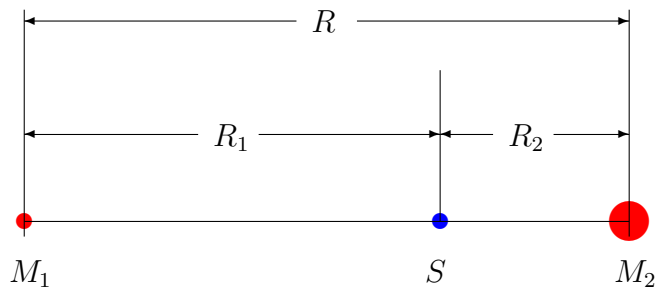
Bei antiparallelen Spin lautet die Spinwellenfunktion:

$$\sigma(S = 0) = \sigma^{up} \cdot \sigma^{down} - \sigma^{down} \cdot \sigma^{up} \quad (8)$$

Wie man leicht nachrechnen kann, sind die Wellenfunktionen für parallele Spins symmetrisch, und die für antiparallele Spins antisymmetrisch. Die Spins der beiden Elektronen sind daher **antiparallel**.

2 Molekülrotationen

In der Vorlesung haben wir die Elektronenbewegung von der Kernbewegung absepariert (Born-Oppenheimer-Näherung). Nun wollen wir die Kernbewegung näher betrachten. Zunächst soll der Abstand der beiden Kerne konstant sein. Wir betrachten nur die Rotation des Moleküls.



- a) Geben Sie das Trägheitsmoment des abgebildeten Moleküls an und bestimmen sie daraus die (klassische) Rotationsenergie des Moleküls.

Lösung:

Die klassische Rotationsenergie lautet:

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{\mathbf{J}^2}{2I} \quad (9)$$

wobei I das Trägheitsmoment und $|\mathbf{J}| = I\omega$ der Betrag des Drehimpulses des Moleküls ist. Anhand der Skizze lässt sich das Trägheitsmoment bestimmen:

$$I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 = M R^2 \quad (10)$$

wobei $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ die reduzierte Masse des Moleküls ist. Damit ergibt sich für die Rotationsenergie:

$$E_{rot} = \frac{\mathbf{J}^2}{2M R^2} \quad (11)$$

- b) Bestimmen Sie aus der klassischen Rotationsenergie die quantenmechanischen Rotationsniveaus. (Ergebnis: $E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_0^2}$)

Lösung:

Für die Eigenwerte des Betrags eines quantenmechanischen Drehimpulses \mathbf{J} gilt:

$$\mathbf{J}^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad (12)$$

mit $J = 0, 1, 2, \dots$. Damit ergibt sich für die Rotationsenergie:

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_0^2} \quad (13)$$

- c) Bestimmen Sie dem Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Rotationsniveaus die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung,

die benötigt wird um das Molekül vom Anregungszustand J in den Zustand $J + 1$ anzuheben. Geben sie diese Wellenlänge und die zugehörige Energie für das H_2 -Molekül an. (Masse eines H-Atoms: $M_H = 8,35 \cdot 10^{-28}$ kg, Gleichgewichtsabstand $R_0 = 0,742 \text{ \AA}$)

Lösung:

Der Abstand zwischen zwei Rotationsniveaus beträgt:

$$\Delta E_{rot}(J) = E_{rot}(J + 1) - E_{rot}(J) = \frac{(J + 1)\hbar^2}{2MR^2} \quad (14)$$

Um einen Übergang von J nach $J+1$ anregen zu können, benötigt ein Photon die Energie $\Delta E_{rot}(J)$. Damit ergibt sich für die Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E_{rot}(J)} = \frac{hc2MR^2}{(J + 1)\hbar^2} = \frac{4\pi cMR^2}{(J + 1)\hbar} \quad (15)$$

Die reduzierte Masse des H_2 Moleküls ist:

$$M = \frac{M_H^2}{2M_H} = 0.5M_H \quad (16)$$

Mit den angegebenen Zahlenwerten ergibt sich für das H_2 -Molekül:

$$\lambda = 82.13\mu\text{m} \frac{1}{(J + 1)} \quad (17)$$

$$\Delta E_{rot} = 15.1\text{meV}(J + 1) \quad (18)$$

Die Rotationsenergien sind damit um 3 Größenordnungen kleiner als die elektronischen Anregungsenergien im eV-Bereich.

3 Molekülvibration, Molekülspektroskopie

Wir betrachten nun ein Molekül das nicht rotiert ($J=0$), aber dafür ist der Abstand R der beiden Atomkerne nicht mehr konstant. Die Kerne können also gegeneinander schwingen. Die Schrödingergleichung für die Radialbewegung lautet:

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dS}{dR} \right) - E_{pot}(R) \right] S(R) = E \cdot S(R) \quad (19)$$

Für die potentielle Energie zwischen den beiden Kernen ist das Morse-Potential eine sehr gute Näherung:

$$E_{pot}(R) = E_{diss} \left(1 - e^{-a(R-R_0)} \right)^2 \quad (20)$$

Da die Lösung der Schrödingergleichung mit Morse-Potential kompliziert ist, wollen wir uns hier auf die harmonische Näherung beschränken.

- a) Geben Sie die Entwicklung des Morse-Potentials bis zur 2. Ordnung an, und bringen Sie es auf die Form $E_{pot}(R) \approx \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$.

Lösung:

Zunächst wird das Morse-Potential um R_0 entwickelt:

$$E_{pot}(R) \approx E_{pot}(R_0) + E'_{pot}(R_0)(R - R_0) + \frac{1}{2}E''_{pot}(R_0)(R - R_0)^2 \quad (21)$$

$$= \frac{1}{2}2a^2 E_{diss}(R - R_0)^2 \quad (22)$$

$$= \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (23)$$

wobei $k = 2a^2 E_{diss}$.

- b) Geben Sie die Energieeigenwerte für dieses Potential an.

Lösung: Das Potential $E_{pot}(R) = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$ ist das Potential eines ein-dimensionalen harmonischen Oszillators. Die zugehörigen Energieeigenwerte lauten:

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (24)$$

wobei $\omega = \sqrt{\frac{k}{M}}$ und M die reduzierte Masse ist.

- c) Berechnen Sie die Anregungsenergien für die harmonischen Energieniveaus fürs H_2 -Molekül (Dissoziationsenergie $E_{diss} = 4.75 \text{ eV}$, $aR_0 = 1,44$)

Lösung:

Die Anregungsenergie entspricht dem Unterschied zwischen zwei Energieniveaus:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega \quad (25)$$

Fürs H_2 -Molekül ergibt sich damit:

$$\Delta E = \hbar\sqrt{\frac{2a^2 E_{diss}}{0.5M_H}} = 771 \text{ meV} \quad (26)$$

Die Vibrationsanregungen sind immer noch um eine Größenordnung kleiner als die elektronischen Anregungen, aber deutlich größer als die Rotationsanregungen.

- d) Zwischen welche Vibrationsniveaus unterschiedlicher elektronischer Niveaus sind elektromagnetische Übergänge besonders wahrscheinlich?

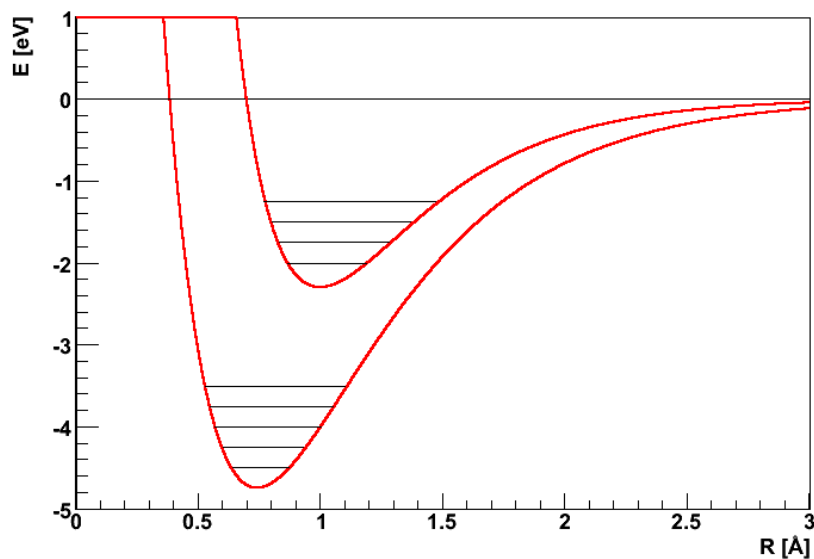


Abbildung 1: *elektronische Energieniveaus (rot) mit Vibrationsanregungen (schwarz)*

Lösung:

Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt unter anderem vom Überlapp der Wellenfunktion im angeregtem Zustand und der Wellenfunktion im Endzustand ab. Damit sind Übergänge besonders wahrscheinlich, wenn beide Wellenfunktionen an der selben Stelle ein Maximum haben. Die Maxima der Wellenfunktionen müssen beim selben Abstand R der beiden Atomkerne liegen, da bei Molekülen nur senkrechte Übergänge möglich sind, also nur Übergänge bei denen sich der Abstand der Atomkerne nicht ändert. Der Abstand kann sich bei einem Übergang nicht ändern, da die Elektronenbewegung viel schneller ist als die Kernbewegung (\rightarrow Born-Oppenheimer-Näherung).

- e) Erklären Sie die Funktionsweise eines Wellenlängenschiebers, wie er bei Weißmachern zum Einsatz kommt. (Ein Wellenlängenschieber verringert die Wellenlänge eines einfallenden Photons. Meist wird UV-Licht in blaues Licht umgewandelt)

Lösung:

Wellenlängenschieber sind organische Moleküle. Ein UV-Photon regt das Molekül aus dem Grundzustand in den ersten elektronischen Zustand an. Außerdem wird das Molekül in einen hohen Vibrationszustand versetzt. Zunächst geht das Molekül durch strahlungslose Übergänge in einen niedrigen Vibrationszustand über. Da erfolgt der elektromagnetische Übergang in den Grund-

zustand. Das dabei freiwerdende Photon hat eine Wellenlänge im sichtbarem Bereich (meistens blau).

Bei Weißmachern im Waschmittel werden Wellenlängenschieber eingesetzt, um einen Größeren Bereich des Spektrums sichtbar zu machen. Dadurch erscheint die Wäsche weißer.

4 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

- a) Führen Sie die Maxwell'sche Verteilung für die Teilchenzahl pro Geschwindigkeitsintervall

$$n(v, T)dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (27)$$

in eine Verteilung $n(E, T)dE$ über.

Lösung:

Wir nehmen folgende Variablensubstitution vor:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (28)$$

$$\Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad (29)$$

$$\Rightarrow dv = \frac{1}{\sqrt{2mE}}dE \quad (30)$$

Das setzen wir jetzt in die Geschwindigkeitsverteilung ein

$$n(E, T)dE = 4\pi \frac{2E}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} \frac{1}{\sqrt{2mE}}dE \quad (31)$$

$$\Rightarrow n(E, T)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{E} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} dE \quad (32)$$

- b) Berechnen Sie die mittlere Energie $\langle E \rangle$.

(Hinweis: $\int_0^\infty x^{3/2}e^{-x} = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$)

Lösung:

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty dE E n(E, T) \quad (33)$$

$$= \int_0^\infty dE \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (34)$$

Mit der Variablensubstitution

$$x = \frac{E}{kT} \quad (35)$$

$$E = xkT \quad (36)$$

$$dE = kTdx \quad (37)$$

ergibt sich für die mittlere Energie

$$\langle E \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} kT \int_0^{\infty} dx x^{\frac{3}{2}} e^{-x} \quad (38)$$

Mit dem angegebenen Integral ergibt sich dann

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT} \quad (39)$$

- c) Welcher Anteil der Teilchen hat eine Energie, die nicht mehr als $\pm 1\%$ vom Energiemittelwert abweicht?
(Hinweis: In diesem Bereich kann $n(E,T)$ als konstant angenommen werden.)

Lösung:

Da die Verteilung $n(E,T)$ als konstant angenommen werden kann ergibt sich für den Anteil A der Teilchen, die nicht mehr als $\pm 1\%$ vom Energiemittelwert abweichen:

$$A = n(\langle E \rangle, T) \cdot 0,02 \langle E \rangle \quad (40)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} kT (kT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2} \frac{kT}{kT}} \cdot 0,02 \frac{3}{2} kT \quad (41)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{kT} e^{-\frac{3}{2}} \cdot 0,02 \frac{3}{2} kT \quad (42)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}} 0,02 e^{-\frac{3}{2}} \quad (43)$$

Es ergibt sich also folgender Anteil:

$$\boxed{A \approx 0.93\%} \quad (44)$$