

1. Aufgabe: Atomphysik: Rotations Rotieren und Vibration

Rotations:

- System aus 2 oder mehr Atomen
- kleinste Einheit einer Substanz, die deren chemische Eigenschaften hat
- Beschreibung mechanik zur klassischer Beschreibung wichtig
- unvollständige Wellenfunktionen der unter gewissen Rotationsverfallene beiderseits Rotieren: Rotationsrotieren
- oft: Linearkombinationen von Atom-Wellenfunktionen

Bindung:

- kovalente und ionische Bindung als Haupt-Typen
- => chemische Bindung: Energieabsenkung des stabiler, gebundener Moleküls im Vergleich zur Gesamtenergie seiner ungebundenen aufgetrennten Bestandteile.

Potentialverlauf

- Energie des Systems = Null, wenn die Entfernung zwischen den ungebundenen Atomen sehr groß ist.
- ionische Bindung (Bsp. KCl): $E(KCl) < E(K) + E(Cl)$

↳ Bildung kugelsymmetrischer Ionen mit abgeschlossener Elektronenschalen

mit Rezept: K^+ (erfordert Ionisierungsenergie 4,34 eV)
 Cl^- (setzt Elektronenaffinität 3,62 eV frei)

-> $\Delta E = 0,72 \text{ eV}$ nötig für die Bildung von K^+, Cl^-

-> Elektrostat. Potential zwischen 2 Ionen im Abstand r: $U(r) = -\frac{ke^2}{r}$

-> sind die Ionen K^+, Cl^- weniger als 2,8 nm voneinander entfernt, dann überwiegt die negative potentielle Energie ihrer Anziehung die Energie, die zur Bildung der Ionen aufgebracht werden muss, und die Ionen bewegen sich spontan zusammen.

- je näher sich alle Ionen kommen, desto größer wird die elektrostat. Anziehung

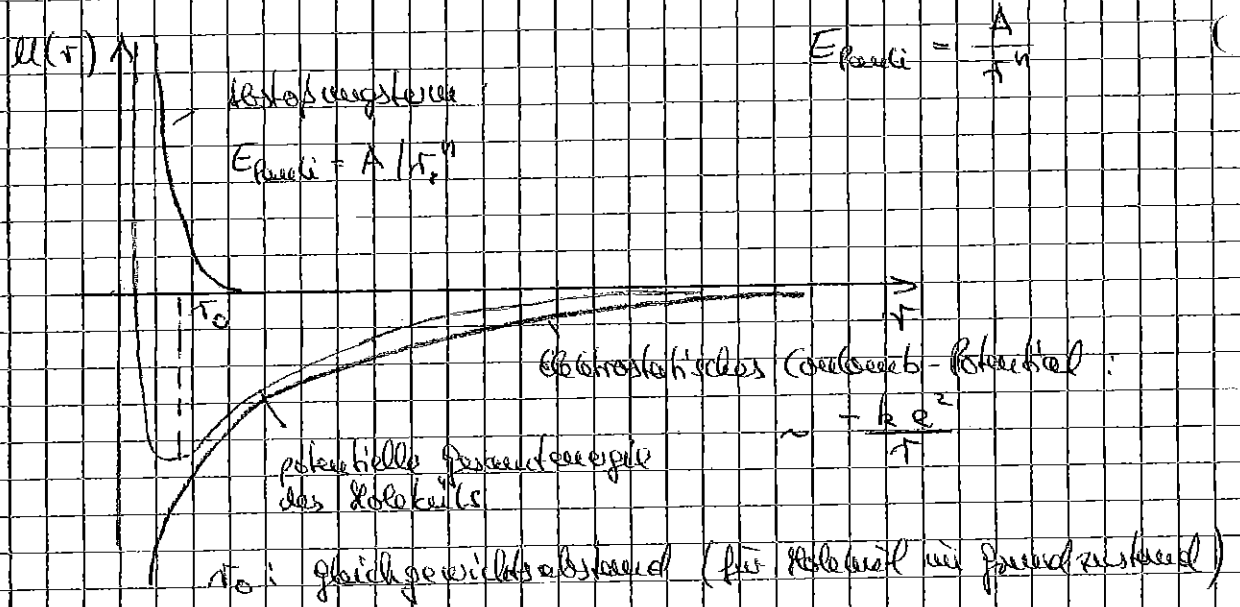
- kleiner Abstand: Wellenfunktionen beginnen im Überlappungsbereich
- > Pauli-Verbotprinzip, nicht verschmelzen
- > große Abstände: keine Überlappung der Wellenfunktionen
 Konstanten Zahlen der beiden Sätze der Rumpfelektronen
 der beiden Atome

-> bei Annäherung auf ein Teil der Elektronen Aussehen, restliche höherer Energie besetzen, damit das Pauli-Verbotprinzip nicht verletzt wird.

Δ Gesamten Energie des Systems steigt

Damit:

$$U(r) = -\frac{ke^2}{r} + E_{ion} + E_{Pauli}$$



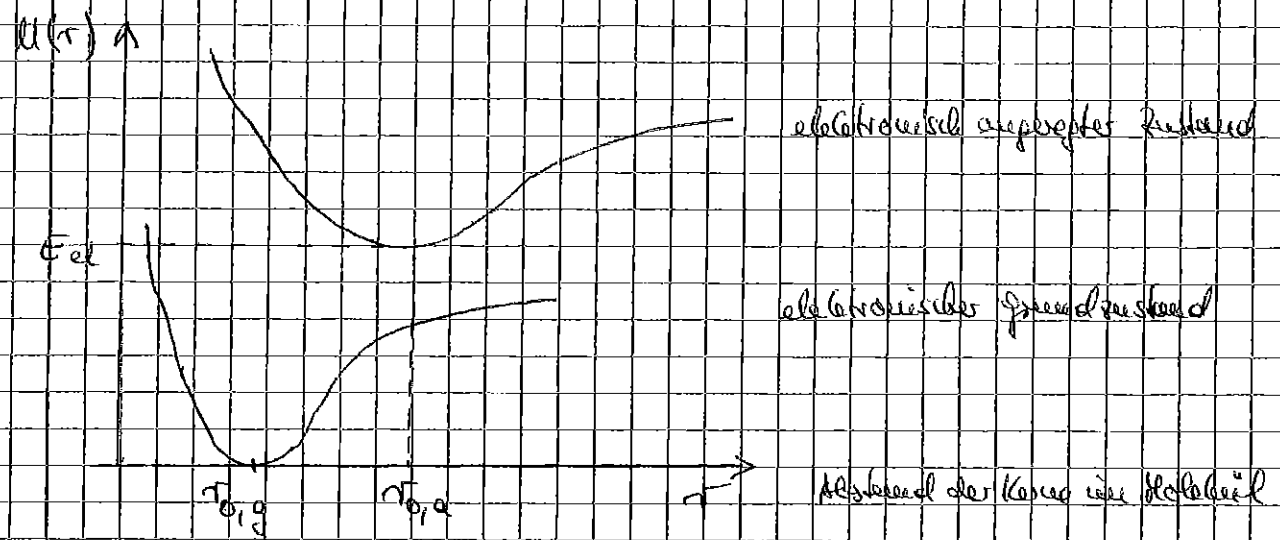
- => beschreibt Potentialverlauf der Moleküle im Grundzustand
- Valenzelektronen können jedoch auch angeregte Zustände besetzen
- => i. allg. strecken sich Wellenfunktionen angeregter Zustände in größere Abstände vom Kern als Grundzustands-Wellenfunktionen
- > Potentialkurve: breiter, flacher Δ, Bindung etwas schwächer
 Δ Gleichgewichtsabstand der Ionen größer

Kovalente Bindung => H₂, N₂, H₂O, CO

-> gemeinsame mechanisches Phänomen durch Verteilung von positiven und negativen Elektronen auf zwei gleiche oder ähnliche Atome

- Symmetrie der Wellenfunktion bestimmt, ob die Wechselwirkung bei Superposition der atomaren Wellenfunktionen bindend ist.
- Wellenfunktion des symmetrischen Zustands ψ_g : groß im fernen räumlichen ~~den~~ ^{Kern}, potentielle Energie wird minimiert \Rightarrow Bindung

Schematischer Verlauf des Gesamt-Potentials:



Rotationszustände:

\Rightarrow Die Energiezustände rotierender Moleküle bestehen aus nicht aufeinanderfolgenden Rotationsniveaus, die dann weiter auseinander liegen. Vibrationsniveaus sind wieder viel weiter auseinander. Elektronische Energieniveaus überlappt sind

\Rightarrow 3 Typen von Rotationsenergien jeweils mit früheren Niveaus verschieden, daher getrennt behandelbar.

Rotationszustände

- klassische Rotationsenergie: $E_{rot} = \frac{1}{2} \Theta \omega^2 = \frac{(\Theta \omega)^2}{2\Theta} = \frac{L^2}{2\Theta}$

Θ : Trägheitsmoment
 ω : Winkelgeschwindigkeit

$L = \Theta \cdot \omega$: Drehimpuls des ganzen Systems bei Rotation um Schwerpunkt

- quantenmechanisch: $L^2 = l(l+1) \hbar^2$; $l = 0, 1, \dots$
 l : Rotationsquantenzahl

$$\Rightarrow E_{rot} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\theta} = l(l+1) \cdot E_{0,1} \quad \text{mit } l=0,1,2,\dots \quad -68-$$

$E_{0,1}$: charakteristische Rotationsenergie des Moleküls

$$E_{0,1} = \frac{\hbar^2}{2\theta}$$

- alle 2-atomigen Moleküle besitzen Rotationszustände, allerdings können Moleküle ohne permanentes Dipolmoment (symmetrische Moleküle wie H_2 oder CO_2) elektrische Dipolübergänge nicht absorbieren oder emittieren, wenn sich nur der Rotationszustand des Moleküls ändert.
- \Rightarrow dort keine reines Rotationspektrum

- Moleküle mit Dipolmoment: $\Delta l = \pm 1$ (wie bei Absorption)

- Rotationsabhängiger benachbarter Zustände:

$$\Delta E_{rot} = E_{rot}(l+1) - E_{rot}(l) = \frac{\hbar^2}{2\theta} (l+1)(l+2) - \frac{\hbar^2}{2\theta} l(l+1)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta E_{rot} = (l+1) \cdot \frac{\hbar^2}{\theta}}$$

Schwingungszustände:

- die Potentialkurve läßt sich in der Umgebung des Minimums durch eine Parabel annähern, dort kann man die Beschreibung eines harmonischen

OSM Oskillators verwenden:
$$\boxed{E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega}$$
 mit $n=0,1,2,3,\dots$

$$\omega = 2\pi f$$

f : Frequenz der Schwingung

n : Schwingungs - Quantenzahl

\Rightarrow Abstand aufeinander folgender Niveaus ist stets gleich:

$$\boxed{\Delta E_{vib} = \hbar \omega}$$

- Die Schwingungsfrequenz eines 2-atomigen Moleküls hängt von der Kraft zwischen den beiden Atomen zusammen.

- analog: 2 Klassen aus Felder verbunden (Federkonstante k) - 69 -

$$\Rightarrow f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu: \text{reduziertes Masse} \quad \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

- Maschallregel: $\Delta U = \pm 1$ (gleiches elektronischer Zustand)

Typische Energieverhältnisse:

- atomare Anregungsenergien: (einige) eV

- Rotationsenergien: D_2 -Rotations: $E_{rot} \approx 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$

\Rightarrow bei Übergängen zwischen Rotationsniveaus werden Photonen im fernen IR-Bereich emittiert.

- E_{rot} auch klein gegen thermische Energie $kT \approx 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$
($\approx 1/40 \text{ eV}$ bei 300 K)

\Rightarrow Anregung eines Rotations in die weiteren angeregten Zustände kann durch Stöße mit anderen Molekülen erfolgen.

- Schwingungsanregung:

- typische Frequenz für Schwingungsanregung ist $f = 5 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$

$$\Rightarrow E_{vib} \approx h \cdot f = (4.14 \cdot 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}) \cdot (5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}) = 0.2 \text{ eV}$$

\Rightarrow typische Schwingungsenergie $\approx 10^3 \times$ größer als typische Rotationsenergie und etwa $8 \times$ größer als typische thermische Energie bei Raumtemperatur ($0.026 \text{ eV} \approx 1/40 \text{ eV}$)

\Rightarrow angeregte Schwingungszustände können nicht ohne weiteres durch Zusammenstöße des Moleküls bei Raumtemperatur erreicht werden.

Lösungsvorschlag: Rotatorische Rotation und Vibration (16)

- Lithium-Hydrid-Molekül $^7\text{Li}-^1\text{H}$

a) Parabel-Näherung für Potentialkurve im Rotationsenergiebereich

\Rightarrow Energie der Vibrationszustände: $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \omega_g$ g.s.
 $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \omega_a$: angeregter

Frequenz der Vibration:

harmonischer Oszillator $\Rightarrow \omega^2 = \frac{K}{\mu}$ K : Federkonstante

$\mu \rightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ reduzierte Masse

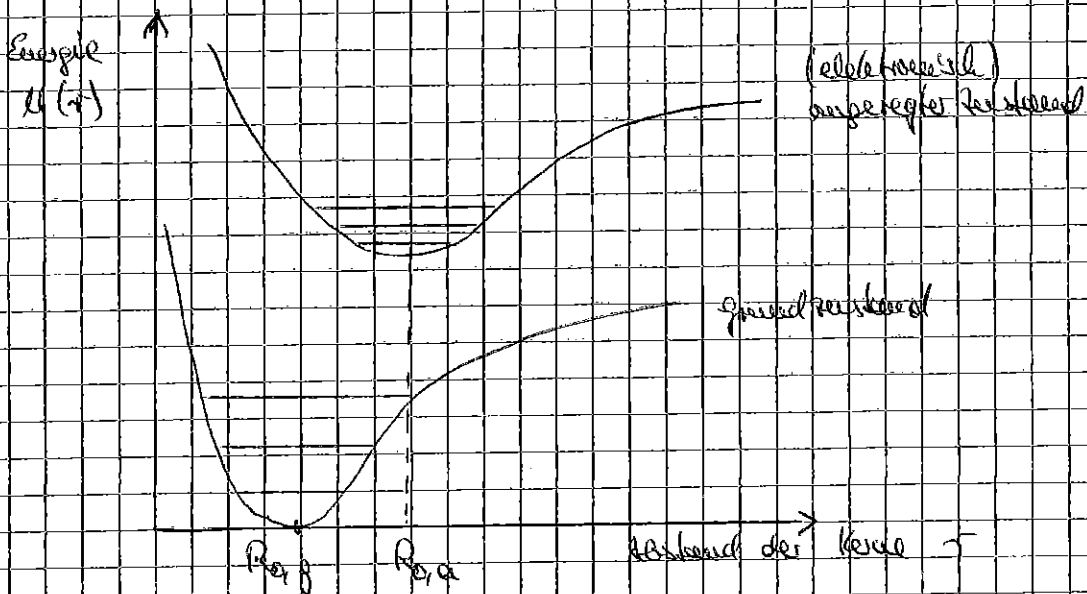
Grundzustand: $\omega_g = \sqrt{\frac{K_g}{\mu}}$

$E_{n,g} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot h \cdot \sqrt{\frac{K_g \cdot (\mu_{Li} + \mu_H)}{\mu_{Li} \cdot \mu_H}}$

angeregter Zustand: $\omega_a = \sqrt{\frac{K_a}{\mu}}$

$E_{n,a} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot h \cdot \sqrt{\frac{K_a \cdot (\mu_{Li} + \mu_H)}{\mu_{Li} \cdot \mu_H}}$

b) Schwerkraftsches Potentialtopf mit Vibrationszuständen:



- alle Vibrationszustände sind energetisch jeweils ein Grund- und angeregter Zustand
- ein abnormales angeregter Zustand ist der Abstand der Vibrationszustände kleiner als jener im Grundzustand.

c) Rotationszustände:

klassisch: $E_{rot} = \frac{L^2}{2\Theta}$

⊕: Freiheitsgrade der Rotation - Drehimpuls

quantenmechanisch: $L^2 \rightarrow l(l+1)\hbar^2$
 $\rightarrow E_{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta}$

l : Drehimpulsquantenzahl, $l = 0, 1, 2, \dots$

$\Theta = \mu R^2$ mit μ : reduzierte Masse
 R : Kernabstand

d) Übergangswahrscheinlichkeit bei reduzierten Rotationszuständen

$$\Delta E_{rot} = E_{l+1} - E_l = \frac{\hbar^2}{2\Theta} (l+1)(l+2) - \frac{\hbar^2}{2\Theta} l(l+1)$$

$$= \frac{\hbar^2}{\Theta} (l+1)$$

e) Änderung des Vibrationspotentials beim Übergang von $H \rightarrow D$ mit L H-Atomkern:

$m_H = 1u, m_{Li} = 7u; \omega_0 = 2\omega$

L H: $\mu = \frac{7}{8} u$

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

L D: $\mu = \frac{7u + 2u}{7u + 2u} = \frac{2u}{9}$

\rightarrow die reduzierte Masse wird größer \wedge Vibrationsfrequenz wird kleiner und Energieabstand zwischen benachbarten Vibrationszuständen wird kleiner
 gemäß: $\omega = \sqrt{K/\mu}; E_n = \hbar\omega$, K : Federkonstante

Faktor, um den sich die Rotationsenergien des Spaltens ändern:

$$\frac{E_{L,D}}{E_{L,H}} = \frac{\hbar \sqrt{\frac{K(m_{Li} + m_D)}{m_{Li} + m_D}} \cdot (l+1/2)}{\hbar \sqrt{\frac{K(m_{Li} + m_H)}{m_{Li} + m_H}} \cdot (l+1/2)} = \sqrt{\frac{(m_{Li} + m_D)(m_{Li} + m_H)}{(m_{Li} + m_D)(m_{Li} + m_H)}}$$

$$= \sqrt{\frac{(7u + 2u)(7u + 1u)}{(7u + 2u)(7u + 1u)}} = \sqrt{\frac{9}{16}} = \frac{3}{4}$$

0

0

0

0