

# 10. Übung zur Vorlesung Atom- und Molekülphysik (E4) SS2023

Besprechung in der Woche vom 10.7.

## Aufgabe 30      LCAO-Methode

In dieser Aufgabe soll die LCAO-Methode (*linear combination of atomic orbitals*) explizit auf das Beispiel des  $H_2^+$ -Ions angewandt werden. Dieses System besteht aus zwei Protonen (A, B) im Abstand  $R$  zueinander und einem Elektron, das sich im Abstand  $r_A$  zu A und  $r_B$  zu B befindet. Der Hamiltonian hat die Form

$$\hat{H} = -\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

Als Ansatz nimmt man  $\Psi = c_A\phi_A(r_A) + c_B\phi_B(r_B)$ , wobei  $\phi_{A/B}(r_{A/B}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r_{A/B}}{a_0}}$  Lösungen für das Wasserstoffatom sind.

- a) Begründen Sie, warum  $\Psi_{s/a} = \frac{1}{\sqrt{N_{s/a}}}(\phi_A(r_A) \pm \phi_B(r_B))$  ein sinnvoller Ansatz ist. Welche Werte erhalten Sie für  $c_{A/B}$  aus Symmetrieüberlegungen?
- b) Zeigen Sie, dass für die Normierung gilt

$$N_{s/a} = 2(1 \pm \langle \phi_B | \phi_A \rangle) = 2 \left( 1 \pm \left( 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{R}{a_0}} \right).$$

- c) Zeigen Sie, dass für die Energien der betrachteten Zustände  $E_{s/a} = \langle \Psi_{s/a} | \hat{H} | \Psi_{s/a} \rangle$  gilt (mit  $E_0$  der Energie des Grundzustands im Wasserstoff)

$$E_{s/a} = \frac{1}{1 \pm \langle \phi_B | \phi_A \rangle} \times \left[ E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{2R}{a_0}} \pm \left( \left( E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \right) \langle \phi_B | \phi_A \rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-\frac{R}{a_0}} \right) \right].$$

- d) Welcher der beiden Zustände führt zu einer stabilen Bindung? Bestimmen Sie den Bindungsabstand  $R_b$  und die Bindungsenergie  $E(R_b) - E_0$  des Moleküls. Verwenden Sie dazu graphische oder numerische Methoden.

*Hinweise:* nutzen Sie z.B.  $E_0 = \langle \phi_A | \frac{-p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} | \phi_A \rangle$ . Weiterhin gilt:

$$K(\alpha, \beta) = \int dV \frac{e^{-\alpha \cdot r_A} \cdot e^{-\beta \cdot r_B}}{r_A} = \frac{4\pi}{R} \left( \frac{R}{\alpha^2 - \beta^2} e^{-\beta \cdot R} + \frac{2\beta}{(\alpha^2 - \beta^2)^2} (e^{-\alpha \cdot R} - e^{-\beta \cdot R}) \right)$$

und für die Spezialfälle  $\beta = \alpha$ :

$$K(\alpha, \alpha) = \int dV \frac{e^{-\alpha \cdot r_A} \cdot e^{-\alpha \cdot r_B}}{r_A} = \frac{\pi}{\alpha^2} (1 + \alpha \cdot R) e^{-\alpha \cdot R}$$

$$L(\alpha, \alpha) = \int dV e^{-\alpha \cdot r_A} \cdot e^{-\alpha \cdot r_B} = \frac{\pi}{\alpha^3} \left( 1 + \alpha \cdot R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right) e^{-\alpha \cdot R}$$

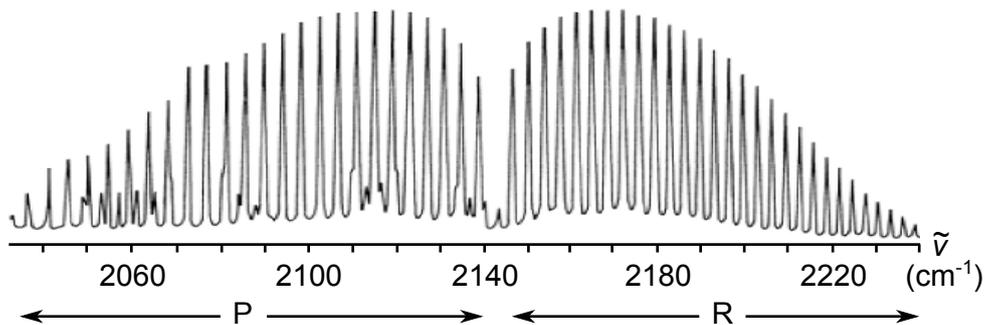
### Aufgabe 31 Vibrations- und Rotationsspektrum vom CO-Molekül

In dieser Aufgabe soll die Struktur der Rotation und Vibration in zweiatomigen Molekülen am Beispiel von Kohlenmonoxid untersucht werden. Das CO-Molekül besteht aus einem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom mit einer Bindungslänge von  $R_e = 1.13 \cdot 10^{-10}$  m.

- Für kleine Streckungen und Stauchungen des Moleküls entlang der Verbindungsachse kann das Bindungspotential als harmonisch mit einer Federkonstante  $k_s = 1910$  N/m angenommen werden. Berechnen Sie die Frequenz der quantisierten Streck-Schwingung. Welches Spektrum (Übergangsfrequenzen zwischen verschiedenen Zuständen) kann man erwarten?
- Der klassische Ausdruck für die Rotationsenergie ist  $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2I}J^2$ , wobei  $I$  das Trägheitsmoment und  $J$  der Drehimpuls ist. Berechnen Sie das Trägheitsmoment  $I$  des Moleküls für eine Rotation senkrecht zur Verbindungsachse. Welche Energien und welches Spektrum (Termwerte  $T$  bzw. Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$ ) erwartet man für die quantisierte Rotation?
- Vergleichen Sie die Energieskalen für die Vibration und die Rotation. In welchem Wellenlängenbereich liegen die jeweiligen Übergänge?
- Welcher Rotationszustand  $J$  ist bei Raumtemperatur am stärksten besetzt?  
*Hinweis:* beachten Sie die Multiplizität/Entartung der Rotationszustände!

Betrachten Sie das unten abgebildete Absorptionsspektrum vom Kohlenmonoxid-Gas bei Raumtemperatur. Gezeigt sind Übergänge zwischen verschiedenen Rotationszuständen um den Vibrationsübergang  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$  innerhalb des elektronischen Grundzustandes. Die fehlende Linie bei  $\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$  entspricht dem verbotenen Rotationsübergang  $J = 0 \rightarrow J = 0$ .

- Wie, und mit welcher Information aus dem Spektrum können Sie die Federkonstante  $D$  des Moleküls berechnen?
- Ordnen Sie die Linien auf der Seite der höheren Energie („R-Zweig“) und auf der niederenergetischen Seite („P-Zweig“) den Rotationsübergängen zu.
- Wie kommen die unterschiedlichen Stärken der Linien zustande?  
*Hinweis:* argumentieren Sie basierend auf anderen Ergebnissen aus dieser Aufgabe!



### Aufgabe 32 (optional für E4p)      Zentrifugal-Aufweitung

Bei einem rotierenden zweiatomigen Molekül stellt sich der Kernabstand  $R$  so ein, dass die rücktreibende Kraft  $F_r(R)$  durch das Potential  $E_{\text{pot}}$  gleich der Zentripetalkraft  $F_z(R) = -M\omega^2 R$  wird. In der Nähe des Gleichgewichtabstandes  $R_e$  kann das Potential in guter Näherung durch ein Parabelpotential angenähert werden, was zu einer linearen Rückstellkraft  $F_r(R) = -k_s(R - R_e)$  führt.

- a) Zeigen Sie, dass der Kernabstand durch die Rotation des Moleküls aufgeweitet wird, d.h. dass die Relation

$$R - R_e = \frac{J(J+1)\hbar^2}{Mk_s R^3}$$

gilt, wobei  $M$  die reduzierte Masse und  $k_s$  die Federkonstante ist.

- b) Durch die Aufweitung des Kernabstands tritt zusätzlich zur kinetischen Energie des starren Rotators noch die potentielle Energie  $\frac{1}{2}k_s(R - R_e)^2$  auf. Zeigen Sie, dass für die gesamte Rotationsenergie  $E_{\text{rot}}$  näherungsweise gilt:

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_e^2} - \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2M^2k_s R_e^6}.$$

Bei konstantem Drehimpuls bewirkt die Zentrifugalaufweitung also eine Vergrößerung des Trägheitsmoments, die Rotationsenergie wird jedoch kleiner.

*Hinweis:* Da die Rotationsenergie  $\propto 1/R^2$  ist, empfiehlt es sich, diese durch eine Reihenentwicklung um  $R \approx R_e$  anzunähern.