

## Übungsblatt 9

Abgabe Donnerstag 27. Juni.

Abgabetermin für das Blatt ist **Donnerstag um 10:00 Uhr**. Das Blatt soll auf ecampus in Ihrer Tutorgruppe abgegeben werden.

Die Übungen für Lehramtsstudenten sind mit einem ★ gekennzeichnet.

Zögern Sie nicht, Ihre Tutoren zu kontaktieren, wenn Sie Fragen haben!

### ★ Aufgabe 1: Molekülpotentiale und molekulare Energieskala

**6 Punkte + 5  
Bonuspunkte**

In der Vorlesung haben Sie einiges über molekulare Potentiale und Energieskalen gelernt. In dieser Übung rekapitulieren wir das Gelernte, und Sie können bis zu **5 Bonuspunkte** erhalten, indem Sie die Bonusfragen beantworten.

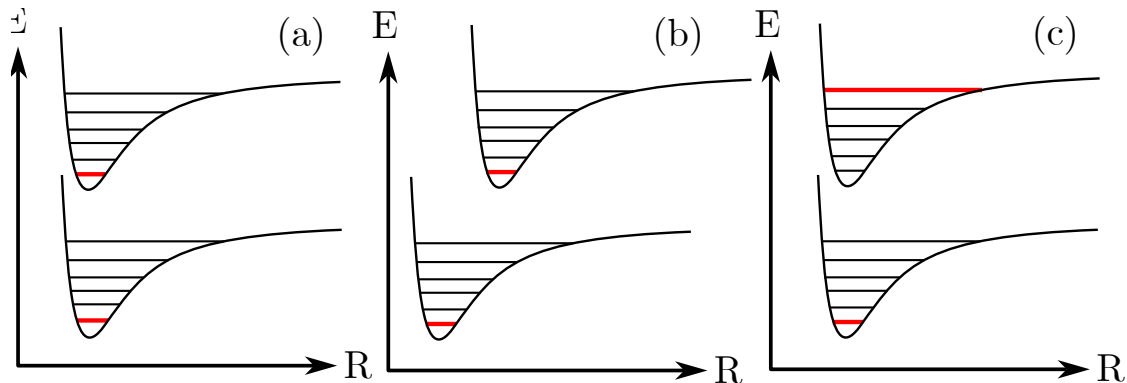
Wir wollen mit Hilfe von anschaulichen physikalischen Argumenten nachvollziehen, was die typischen Energieskalen eines diatomischen Moleküls wie z.B.  $N_2$  auszeichnet.

- a) Rotationsspektrum: Begründen Sie, warum der Abstand der Rotationsenergieniveaus von der Größenordnung  $(m_e/\mu)$  13.6 eV ist, wobei  $m_e$  und  $\mu$  bzw. die Elektronenmasse und die reduzierte atomare Masse bezeichnen. Drücken Sie diese Energie in Einheiten von  $cm^{-1}$  und THz aus.
- b) Schwingungsspektrum: Begründen Sie, warum der Abstand der Schwingungsenergieniveaus von der Größenordnung  $(m_e/\mu)^{1/2}$  13.6 eV ist. Drücken Sie diese Energie in Einheiten von  $cm^{-1}$  und THz aus.
- c) Elektronischen Übergänge: Geben Sie ein intuitives Argument, warum die Energie eines elektronischen Übergangs von der Größenordnung einiger eV ist. Hinweis: Betrachten Sie die Größe von Atomen und Molekülen.

**Bonus:** Wie bei den Atomen kann der elektronische Übergang in Molekülen (siehe Frage (c)) durch elektromagnetische Strahlung getrieben werden. Die Stärke eines bestimmten Übergangs hängt vom Überlapp der Wellenfunktionen beider Zustände ab.

- e) Betrachten Sie die drei unten skizzierten Potenzialkurven und stellen Sie sich vor, dass Sie Übergänge zwischen den beiden fett markierten Zuständen treiben wollen. Für welchen Fall ist die Übergangswahrscheinlichkeit am größten? Welcher Fall hat die kleinste Übergangswahrscheinlichkeit? Begründen Sie Ihre Antworten.
- f) Schlagen Sie nach, was der Franck-Condon-Faktor ist, und geben Sie eine kurze Zusammenfassung.

- g) Erläutern Sie den Unterschied zwischen einer bindenden, einer dissoziativen und einer prädissoziativen Potenzialkurve und skizzieren Sie jede von ihnen.



## Aufgabe 2: Infrarotspektroskopie von Molekülen

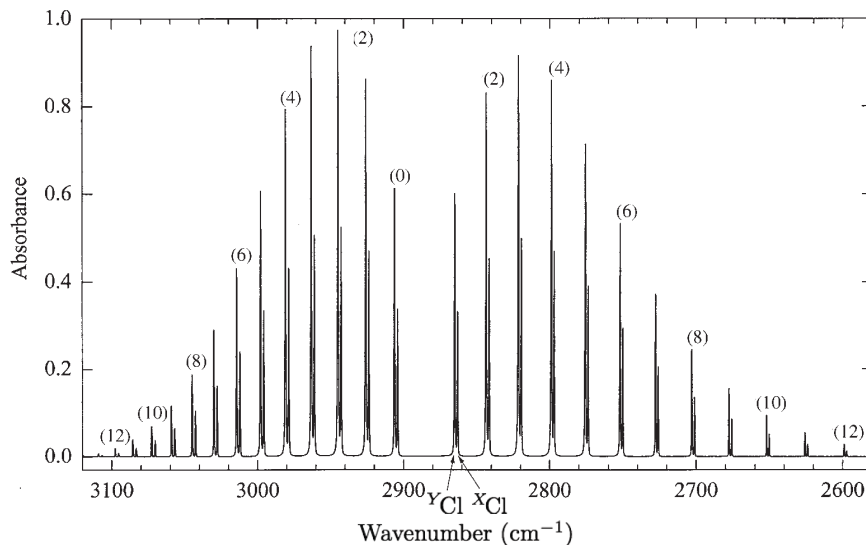
12 Punkte

Die Energien der verschiedenen durch die Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade entstehenden Quantenzustände von Molekülen lassen sich mittels Infrarotspektroskopie bestimmen. Dabei wird die Absorption von Infrarotstrahlung durch die Moleküle in Abhängigkeit der Frequenz vermessen. Im Folgenden soll das Energiespektrum von diatomischen Molekülen betrachtet und analysiert werden. Unter Berücksichtigung der Born-Oppenheimer-Näherung und nach Separation des Winkelanteils ist der Hamilton-Operator für die externen Freiheitsgrade eines diatomischen Moleküls durch

$$H = \frac{p_R^2}{2M} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2MR^2} + \frac{1}{2}M\omega^2(R - R_{\min})^2$$

gegeben. Hier sind  $p_R$  und  $R$  der radiale Impuls und Abstand im Schwerpunktsystem mit Ruheabstand  $R_{\min}$ ,  $M$  die reduzierte Masse des Zwei-Atom-Systems,  $J$  die Drehimpulsquantenzahl und  $\omega$  die Vibrationsfrequenz (als Kreisfrequenz!).

- a) Zunächst betrachten wir die Bewegung der Atome im zentralen Potential. Unter der Wirkung einer zentralen Kraft findet diese atomare Bewegung in einer Ebene statt (Ausnahme:  $J = 0$ ). Skizzieren Sie die Atome und die Ausrichtung des Drehimpulses  $\vec{J}$  relativ zur Ebene.
- b) Unter der Annahme, dass  $R$  nur gering von der Ruhelage abweicht, gilt  $R \approx R_{\min} = \text{const.}$ , so dass der letzte Term entfällt und der zweite durch einen starren Rotator mit Trägheitsmoment  $I = MR_{\min}^2$  ausgedrückt werden kann. Für diesen starren Rotor ist es nun möglich, das Rotationsspektrum des Moleküls zu berechnen, d.h. die erwarteten Positionen und Abstände der Spektrallinien in Abhängigkeit von  $J$ . Geben Sie die Energiedifferenz  $\Delta E_{J,J+1}$  zwischen zwei benachbarten Spektrallinien mit  $J$  und  $J+1$  an.  
*Hinweis: Es gilt die Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1$ . Sie werden feststellen, dass die Spektrallinien um den Wert  $\hbar^2/I$  voneinander getrennt sind.*



Infrarotspektrum von HCl-Molekülen. In der untersuchten Probe befinden sich Moleküle mit zwei verschiedenen Cl-Isotopen  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  und  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ , deren Spektrallinien getrennt aufgelöst sind. Die Wellenzahl auf der  $x$ -Achse entspricht  $1/\lambda$ , nicht  $2\pi/\lambda$ .

In der Abbildung sehen Sie ein Infrarotspektrum von HCl-Molekülen, aus dem sich verschiedene charakterische Werte des Moleküls bestimmen lassen.

- In Übung (b) haben Sie einen Ausdruck für den Energieabstand zwischen zwei benachbarten Peaks gefunden. Dieser Ausdruck kann verwendet werden, um das Trägheitsmoment  $I$  von HCl aus den Messdaten zu berechnen. Schätzen Sie aus den Messdaten das Trägheitsmoment  $I$  von HCl ab. Sie können einen mittleren Abstand zwischen den Spektrallinien von  $20\text{ cm}^{-1}$  verwenden.
- Schätzen Sie den Abstand  $R_{\min}$  in Bohr-Radien  $a_0$  ab.
- Die zentrale Position des abgebildeten Spektrums entspricht der Änderung um ein Vibrationsquantum. Verwenden Sie die Position des Mittelpunkts, um die Schwingungsfrequenz  $\omega/2\pi$  in THz zu bestimmen.
- Welche der je zwei Linien ( $^X\text{Cl}$  bzw.  $^Y\text{Cl}$ ) gehört zu den Molekülen mit Cl-Isotopen  $^{35}\text{Cl}$  bzw.  $^{37}\text{Cl}$ ? Nehmen Sie an, dass die Federkonstante der chemischen Bindung unverändert bleibt.

### ★ Aufgabe 3: Hybridorbitale in Kohlenstoffverbindungen

14 Punkte

In dieser Aufgabe untersuchen wir, wie Kohlenstoffverbindungen Bindungen unter Winkeln von typischerweise  $180^\circ$ ,  $120^\circ$  oder  $109.5^\circ$  ausbilden. Dies kann auf die Hybridisierung von  $s$ - und  $p$ -Orbitalen zurückgeführt werden, durch die der Überlapp der Elektronwellenfunktionen und die Bindungsstärke maximiert und somit die Gesamtenergie der Verbindung minimiert wird.

*Hinweis: Sie benötigen im Folgenden die Wellenfunktionen für wasserstoffähnliche Atome mit Kern-*

ladungszahl  $Z$  und  $n = 2$ :

$$\begin{aligned}\Psi_{200}(\vec{r}) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}, \\ \Psi_{210}(\vec{r}) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta, \\ \Psi_{21\pm 1}(\vec{r}) &= \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta e^{\pm i\phi}.\end{aligned}$$

a) Anstelle der in der Atomphysik verwendeten  $2p$ -Zustände  $|2p, m_l = 0, \pm 1\rangle$  mit Wellenfunktion  $\Psi_{n=2, l=1, m_l=0, \pm 1}$ , die sich aus den Kugelflächenfunktionen ergeben, werden in der Molekülphysik energetisch äquivalente Orbitale  $2p_{x,y,z}$  betrachtet. Dieser Wechsel ist sinnvoll, da die Rotationssymmetrie um den Ursprung im Allgemeinen nicht mehr gegeben ist und man so drei gleichförmige ("hantelförmige") Orbitale entlang der Achsen eines kartesischen Koordinatensystems erhält.

- Das  $2s$ -Orbital entspricht unverändert dem  $|2s, m_l = 0\rangle (= |2s\rangle)$ -Zustand mit Wellenfunktion  $\Psi_{2s}(\vec{r}) = \Psi_{n=2, l=0, m_l=0}(\vec{r})$ , das  $2p_z$ -Orbital unverändert dem  $|2p, m_l = 0\rangle (= |2p_z\rangle)$ -Zustand mit  $\Psi_{2p_z}(\vec{r}) = \Psi_{n=2, l=1, m_l=0}(\vec{r})$ .
- Aus den  $|2p, m_l = \pm 1\rangle$ -Zuständen mit Wellenfunktionen  $\Psi_{n=2, l=1, m_l=\pm 1}$ , werden die Superpositionen

$$\begin{aligned}|2p_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|2p, m_l = +1\rangle + |2p, m_l = -1\rangle) \\ \text{und } |2p_y\rangle &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(|2p, m_l = +1\rangle - |2p, m_l = -1\rangle)\end{aligned}$$

gebildet, die die analog zum  $2p_z$ -Orbital entlang der  $x$ - und  $y$ -Achsen ausgerichteten  $2p_{x(y)}$ -Orbitale bilden.

Zeigen Sie, dass die Wellenfunktionen für die  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Orbitale gegeben sind durch

$$\begin{aligned}\Psi_{2p_x}(\vec{r}) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \cos \phi, \\ \Psi_{2p_y}(\vec{r}) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \sin \phi.\end{aligned}$$

b) Bei der  $sp$ -Hybridisierung bilden das  $2s$ - und eines der  $2p$ -Orbitale (hier das  $2p_z$ -Orbital) Superpositionszustände  $|2sp_{1(2)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s\rangle \pm |2p_z\rangle)$ . Zeigen Sie, dass die zugehörigen Wellenfunktionen gegeben sind durch

$$\Psi_{1(2)}^{2sp}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}(1 \mp \cos \theta)\right).$$

Ein Beispiel für  $sp$ -Hybridisierung ist das Ethin-Molekül  $C_2H_2$ , das als eindimensionale Kette Bindungen im  $180^\circ$ -Winkel aufweist. Im Folgenden betrachten wir die  $sp^2$ -Hybridisierung, die nicht nur

Auswirkungen auf Kohlenstoffverbindungen, wie z.B. die hexagonale Form von Benzolringen, sondern auch auf die Kristallstruktur von Kohlenstoff-Festkörpern hat. Das wohl bekannteste Beispiel ist Graphen, ein zweidimensionaler Kohlenstoff-Kristall, in dem  $sp^2$ -Hybridisierung zu Bindungswinkeln von  $120^\circ$  und einer hexagonalen Gitterstruktur führt. Darüberhinaus gibts es noch die  $sp^3$ -Hybridisierung mit Bindungswinkeln von  $109.5^\circ$ , die etwa die Tetraederform von Methan, aber auch die Kristallstruktur von Diamant (zwei ineinander liegende fcc-Gitter) erklärt.

- c) Bei der  $sp^2$ -Hybridisierung bilden das  $2s$ - und die  $2p_{x(y)}$ -Orbitale drei Superpositionszustände  $|2sp_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|2s\rangle + \sqrt{2}|2p_x\rangle)$  sowie  $|2sp_{2(3)}^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_x\rangle \pm \frac{\sqrt{3}}{2}|2p_y\rangle)$ . Zeigen Sie, dass die zugehörigen Wellenfunktionen gegeben sind durch

$$\Psi_1^{2sp^2}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \sqrt{2} \sin \theta \cos \phi\right)\right),$$

$$\Psi_{2(3)}^{2sp^2}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos \phi \mp \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \sin \phi\right)\right),$$

- d) Plotten Sie (als "Heatmap" oder dreidimensional) folgende Wahrscheinlichkeitsdichten für Kohlenstoff ( $Z = 6$ )

- $|\Psi_{p_x}(x, y, z = 0)|^2$  und  $|\Psi_{p_y}(x, y, z = 0)|^2$  in der  $xy$ -Ebene,
- $|\Psi_{p_z}(x, y = 0, z)|^2$  in der  $xz$ -Ebene,
- $|\Psi_1^{2sp}(x, y = 0, z)|^2$  und  $|\Psi_2^{2sp}(x, y = 0, z)|^2$  in der  $xz$ -Ebene,
- $|\Psi_1^{2sp^2}(x, y, z = 0)|^2$ ,  $|\Psi_2^{2sp^2}(x, y, z = 0)|^2$  und  $|\Psi_3^{2sp^2}(x, y, z = 0)|^2$  in der  $zy$ -Ebene.

Erläutern Sie anhand der Plots, wie es zu den Eingangs genannten Bindungsgeometrien kommt.  
*Hinweis: Für die in der Vorlesung gewählte Konvention der Kugelkoordinaten gilt*

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \phi = \begin{cases} \arccos \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} & y > 0 \\ 2\pi - \arccos \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} & y \leq 0 \end{cases}, \quad \theta = \frac{\pi}{2} - \arctan \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2}}.$$

#### Aufgabe 4: Bragg-Streuung

8 Punkte

Ein wichtiges Verfahren zur Charakterisierung von Kristallstrukturen ist die Bragg-Streuung. Dabei fällt Röntgenstrahlung mit Wellenlänge  $\lambda = 2\pi c/\omega_0$  als ebene Welle  $A = A_0 e^{i(\vec{k}_0 \vec{r} - \omega_0 t)}$  unter einem Winkel  $\theta$  auf eine Kristallprobe mit Gitterebenen im Abstand  $d$ . Dabei kommt es zur Beugung der Strahlung am Kristallgitter. Ein ebenfalls im Winkel  $\theta$  zur Probe orientierter Detektor misst die Intensität der reflektierten Strahlung. Dabei kommt es zur Interferenz der an den verschiedenen Kristallebenen gebeugten Wellen, so dass sich aus der gemessenen Intensität als Funktion des Winkels Rückschlüsse auf die Kristallstruktur ziehen lassen.

- a) Zeigen Sie geometrisch, dass es zu konstruktiver Interferenz, und somit einem Intensitätsmaximum auf dem Detektor kommt, wenn die Bragg-Bedingung  $2d \sin \theta = n\lambda$  erfüllt ist. Die natürliche Zahl  $n$  bezeichnet dabei das Maximum, dass der  $n$ -ten Beugungsordnung entspricht.

*Hinweis: Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn die an verschiedenen Ebenen reflektierten Strahlen aufgrund des Wegunterschiedes um ganze Vielfache von  $2\pi$  phasenverschoben sind.*

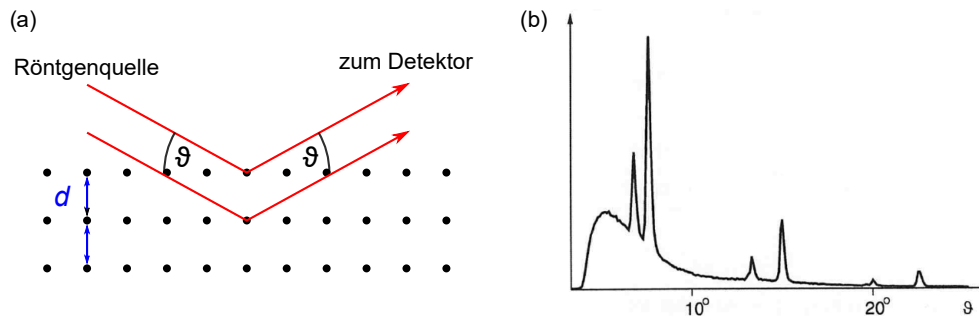


Abbildung 1: (a) Streuung von Röntgenstrahlung an den Gitterebenen eines Kristalls. (b) Auf dem Detektor beobachtetes Bragg-Spektrum von NaCl für bichromatische Röntgenstrahlung mit  $\lambda_\alpha = 0.711 \text{ \AA}$  und  $\lambda_\beta = 0.631 \text{ \AA}$ . Die Intensitätsmaxima befinden sich bei  $\theta = 6.42^\circ, 7.24^\circ, 12.93^\circ, 14.60^\circ, 19.61^\circ$  und  $22.21^\circ$ .

Im Folgenden betrachten wir die Beugung von Strahlung aus einer Röntgenröhre mit Molybdänanode an einem NaCl-Kristall entlang der (1,1,0)-Gitterebene. Die Anode emittiert Strahlung bei zwei Wellenlängen  $\lambda_\alpha = 0.711 \text{ \AA}$  und  $\lambda_\beta = 0.631 \text{ \AA}$ .

- Ordnen Sie die beobachteten Intensitätsmaxima (Abb. 1) jeweils einer Wellenlänge  $\lambda_\alpha$  bzw.  $\lambda_\beta$  und einer Beugungsordnung zu.
- Bestimmen Sie aus den Daten den Gitterebenenabstand  $d$ . Stimmen die Ergebnisse für  $\lambda_\alpha$  und  $\lambda_\beta$  überein?

### ★ Aufgabe 5: Schreibe im Wiki

≤ 8 Bonus-Punkte

Es ist möglich, Bonuspunkte zu sammeln, indem man einen Beitrag zum Vorlesungsskript auf der Wiki-Seite leistet. Um Bonuspunkte zu erhalten, müssen Sie einen Beitrag zum Abschnitt *Zusätzliches Material* zu einem der Themen der Vorlesung **Physik 4** im Wiki leisten.

Auf ecampus finden Sie eine Beschreibung, wie Sie Zugang zum Wiki erhalten. Bevor Sie mit der Bearbeitung beginnen, lesen Sie die Regeln für die Einträge auf [der Regelseite](#) sorgfältig durch.

Wenn Sie das Übungsblatt abgeben, fügen Sie einen Link zu der/den Seite(n) und Ihren Benutzernamen hinzu, damit wir Ihren Beitrag anhand der Seitenhistorie überprüfen können. Sie können bis zu 8 Punkte für dieses Blatt erhalten, aber Ihre Arbeit am Wiki muss auf dieser Abgabe vermerkt werden, um zu zählen.

**Anmerkung:** Die Anzahl der Punkte, die Sie für Ihren Beitrag erhalten, hängt von der Qualität und Originalität des Materials ab.

**Anmerkung:** Wir akzeptieren keine Lösungen zu den Kursübungen im Wiki.

**Anmerkung:** Sie müssen für alles, was Sie im Wiki schreiben, Referenzen angeben, *egal, worüber Sie schreiben*. Bitte lesen Sie die Regeln zum Thema Plagiat sehr sorgfältig.