

Lösungen zu den Aufgaben

Kapitel 2

2.1 Für zweiatomige Moleküle existiert ein Atomabstand r_0 , bei dem die potentiellen Energien für den ionischen und den kovalenten Bindungstyp gleich groß sind, bei dem sich also die Potentialkurven schneiden:

$$P_i(r_0) = P_n(r_0). \quad (1)$$

Bei kleineren Abständen ist das Ionenmolekül stabiler. Für $r \gg q$ kann der exponentielle Term für die Abstoßung in den beiden gegebenen Potentialfunktionen vernachlässigt werden, so daß für das Ionenmolekül im wesentlichen die Coulomb-Wechselwirkung bleibt:

$$P_i(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + I_E. \quad (2)$$

Mit der Vereinfachung $C = 0$ folgt $P_n(r) = 0$ und somit aus (1) und (2) die Bestimmungsgleichung für den Abstand r_0 :

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + I_E = 0, \quad (3)$$

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 I_E}. \quad (4)$$

Mit $I_E = 1,42 \text{ eV}$ erhält man

$$r_0 = 1,01 \cdot 10^{-9} \text{ m}.$$

2.2 Um eine möglichst gute Auflösung des Transmissions-elektronenmikroskops, d.h. einen möglichst kleinen Wert d_p zu erreichen, wählt man eine Elektronenstrahlintensität (Dosis I), die an die Zerstörschwelle des Moleküls heranreicht ($I = N_{cr}$). Desweiteren minimiert man das erforderliche Signal-Rausch-Verhältnis S/N . Sind diese beiden Möglichkeiten ausgereizt, bleibt noch eine Erhöhung des Kontrastes C_n durch Aufeinanderstapeln von vielen Monoschichten. C_n verhält sich proportional zur Wurzel aus der Zahl n der Schichten, so daß mit dem Kontrast $C_1 = C$ für eine Monolage folgt:

$$C_n = \sqrt{n} C. \quad (1)$$

Die theoretische Punktauflösung errechnet man dann nach der Formel von Freyer:

$$d_p = \frac{S/N}{\sqrt{n} C \sqrt{f I}}, \quad (2)$$

wobei f der Elektronen-Nutzfaktor (0,25) ist. Bei der verlangten Auflösung $d_p = 1 \text{ Å}$ ergibt dies die Zahl n der Monoschichten, die den notwendigen Kontrast erzeugen:

$$n = \frac{(S/N)^2}{d_p^2 C^2 f I}. \quad (3)$$

Mit den Daten für das gegebene Mikroskop erhält man somit

$$n = 100$$

was im Fall von Hexadekachlor-Kupfer-Phthalocyanin zu Schichtdicken von 340 bis 380 Å führt.

2.3 Durch die Potentialdifferenz $U_d - U_s$ zwischen dem Detektor des Flugzeitmassenspektrometers und dem Substrat, das von diesem den Abstand d hat, entsteht ein elektrisches Feld E , in dem die ionisierten Moleküle beschleunigt werden. Ist $q = ne$ die Ladung eines n -fach ionisierten Moleküls und M seine molare Masse, so folgt für die Beschleunigung a :

$$a = \frac{qE}{M} = \frac{q(U_d - U_s)}{M d} = \frac{ne(U_d - U_s)}{M d}. \quad (1)$$

Die Zeit T für die gleichmäßig beschleunigte Bewegung beträgt

$$T = \sqrt{\frac{2d}{a}} \quad (2)$$

und somit

$$T = \sqrt{\frac{2d^2 M}{ne(U_d - U_s)}}. \quad (3)$$

Wird der Zeitpunkt der Ionisierung als Zeitnullpunkt gewählt, dann registriert die Meßapparatur zur Zeit T ein (im Idealfall δ -förmiges) Maximum, das das Eintreffen des

großen Moleküls anzeigt. Eine Beschleunigungsspannung von $U_d - U_s = 2 \text{ kV}$ ergibt unter der Annahme, daß jedes Molekül nur einfach ionisiert wird ($n = 1$)

$$T = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}.$$

Der Stromverlauf am Detektor weist allerdings eine Vielzahl von Maxima für $t < T$ auf, die von Lösungsmittelmolekülen sowie von Bruchstücken des großen Moleküls herrühren.

2.4 Die Zahl n der C_{60} -Moleküle, die den Langmuir-Film mit Oberfläche A bilden, läßt sich aus dem Volumen V der Lösung mit molarer Teilchenkonzentration c ermitteln:

$$n = c V. \quad (1)$$

Besteht der Film aus einer einzigen molekularen Monolage, so ergibt sich die mittlere Fläche A_M pro Molekül zu

$$A_M = \frac{A}{n} = \frac{A}{c V}. \quad (2)$$

Mit den gegebenen experimentellen Werten bedeutet dies

$$A_M = 2,16 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 = 21,6 \text{ Å}^2.$$

Die über die van-der-Waals-Wechselwirkung definierte Fläche eines C_{60} -Moleküls beträgt $78,5 \text{ Å}^2$. Bedenkt man, daß auch bei dichtester Kugelpackung der Platzbedarf pro Molekül etwas mehr als diese Fläche ist, kommt man auf den rund vierfachen Wert der pro Molekül zur Verfügung stehenden Fläche A_M . Dies bedeutet, daß der Film aus vier übereinanderliegenden Monoschichten von C_{60} -Molekülen besteht.

2.5 Bei der angegebenen Meßmethode wird der osmotische Druck durch den hydrostatischen Druck p einer Lösung der Dichte $\varrho = 0,867 \text{ g/cm}^3$ und Höhe h kompensiert:

$$p = \varrho g h. \quad (1)$$

Im Gleichgewicht $\pi = p$ gilt also

$$\varrho g h = c N_A k T (1 + \alpha c). \quad (2)$$

Die Umrechnung der molaren Teilchenkonzentration c auf die Gewichtskonzentration c' erfolgt mit Hilfe der Molmasse M gemäß

$$c = \frac{n}{V} = \frac{c'}{M} \quad (3)$$

(3) in (2) führt auf die Gleichung

$$\frac{h}{c'} = \frac{N_A k T}{\varrho g M} + \frac{N_A k T \alpha}{\varrho g M^2} c' \quad (4)$$

$$\frac{h}{c'} = a + b c'. \quad (5)$$

Die Auftragung von h/c' über c' liefert eine Gerade mit y-Achsenabschnitt $a = 0,325 \text{ cm}^4/\text{mg}$ und Steigung $b = 0,202 \text{ cm}^7/\text{mg}^2$.

Aus a gewinnt man gemäß (4) und (5) die Molmasse M des Polymeren:

$$M = 89606 \frac{\text{g}}{\text{mol}}.$$

Die Steigung b liefert den Virialkoeffizienten

$$\alpha = 5,57 \cdot 10^7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

und damit über $\alpha = \frac{1}{2} N_A v_p$ das Eigenvolumen

$$v_p = 1,85 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3.$$

Das von einem kugelförmigen Molekül mit Radius r besetzte Volumen ist eine Kugel mit Radius $2r$ um den Molekülmittelpunkt, da der Mittelpunkt jedes benachbarten Moleküls von diesem mindestens den Abstand $2r$ einhalten muß. Aus dieser Überlegung folgt

$$v_p = \frac{4}{3} \pi (2r)^3 = \frac{32}{3} \pi r^3. \quad (6)$$

Daraus berechnet man einen Molekülradius von

$$r = 1,77 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 177 \text{ Å}.$$

2.6 Die spezifische Wärmekapazität C_V eines Stoffes bei konstantem Volumen ist definiert als die Ableitung der inneren Energie U nach der Temperatur:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{dV=0}. \quad (1)$$

Mit der differentiellen Schreibweise für die innere Energie

$$dU = T dS - p dV + \mu dN \quad (2)$$

und $dN = 0$ folgt aus (1) sowie der Entropie S pro Freiheitsgrad

$$S = \frac{1}{2} k \ln T \quad (3)$$

die spezifische Wärmekapazität pro Molekül und Freiheitsgrad:

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{k}{2}. \quad (4)$$

Für ein Molekül mit f Freiheitsgraden gilt somit

$$C_V = f \cdot \frac{k}{2}. \quad (5)$$

Analog zur Herleitung von C_V aus der inneren Energie U gewinnt man die spezifische Wärmekapazität C_P bei konstantem Druck aus der freien Enthalpie $H = U + pV$. Bezogen auf ein Molekül erhält man

$$C_P = C_V + k. \quad (6)$$

In einem idealen Gas ist die Schallgeschwindigkeit c_S gegeben durch die Gleichung

$$c_S = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M}} \quad (7)$$

mit $\gamma = C_P/C_V$ und $R = N_A k$. Zur Berechnung von c_S bei der Temperatur T benötigt man neben der Molmasse M also das Verhältnis γ , welches nach (5) und (6) direkt aus der Zahl f^* der angeregten Freiheitsgrade der Translation, der Rotation und der Schwingungen folgt:

$$C_V = \frac{k}{2} (f_T^* + f_R^* + f_S^*). \quad (8)$$

Ist die Temperatur zu niedrig für die Besetzung der Schwingungsniveaus, d.h. $f^* = 0$, dann ergibt sich aus (5), (6) und (8) für γ die Beziehung

$$\gamma = 1 + \frac{2}{f_T^* + f_R^*}. \quad (9)$$

a) In einem *idealen zweiatomigen Gas* können drei Freiheitsgrade der Translation und zwei Freiheitsgrade der Rotation angeregt werden. Daraus erhält man $\gamma = \frac{7}{5}$ und somit für die Schallgeschwindigkeit

$$c_S = \sqrt{\frac{7 R T}{5 M}}. \quad (10)$$

b) Für ein *ideales lineares dreiatomiges Gas* gilt dasselbe, so daß auch in diesem Fall

$$c_S = \sqrt{\frac{7 R T}{5 M}}. \quad (11)$$

c) In einem *idealen nichtlinearen dreiatomigen Gas* kann auch der dritte Freiheitsgrad der Rotation angeregt werden, so daß $\gamma = \frac{4}{3}$ und

$$c_S = \sqrt{\frac{4 R T}{3 M}}. \quad (12)$$

Laut CRC Handbook of Chemistry and Physics setzt sich die *Luft* zusammen aus 78,084% N_2 , 20,946% O_2 , 0,934% Ar und 0,033% CO_2 . Für eine Abschätzung der Schallgeschwindigkeit in Luft sollen nur die beiden Hauptkomponenten N_2 und O_2 berücksichtigt werden, da es sich bei beiden um zweiatomige Moleküle handelt, so daß (10) mit dem gewichteten Mittelwert aus ihren Molmassen verwendet werden kann. Mit $M_{N_2} = 28,014$ g/mol und $M_{O_2} = 31,998$ g/mol folgt

$$\bar{M} = \frac{g(N_2) M_{N_2} + g(O_2) M_{O_2}}{g(N_2) + g(O_2)} = 28,857 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (13)$$

und gemäß (7) mit $T = 298$ K

$$c_{S, \text{Luft}} = 342,9 \frac{\text{m}}{\text{s}}.$$

(Zum Vergleich: der gemessene Wert liegt bei 346,7 m/s.)

Kapitel 3

3.1 a) Die elektrische Energie des Systems von N unabhängigen starren Dipolen aufgrund ihrer Wechselwirkung mit dem äußeren Feld E lautet

$$H = - \sum_{i=1}^N p E \cos \vartheta_i. \quad (1)$$

Für die Winkel ϑ zwischen den Dipolen und der Feldrichtung setzt man mit $\beta = 1/kT$ die Verteilungsdichte

$$f(\vartheta) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\vartheta)} \quad (2)$$

an mit der Zustandsdichte

$$Z = \int_{-1}^{+1} e^{-\beta H(\vartheta)} d^N(\cos \vartheta). \quad (3)$$

Der Mittelwert \bar{P} der makroskopischen Polarisation

$$P = \sum_{i=1}^N p \cos \vartheta_i \quad (4)$$

in Richtung des äußeren Feldes E läßt sich mit Hilfe der Verteilungsfunktion f aus (2) angeben als

$$\bar{P} = \int_{-1}^{+1} f(\vartheta) \left(\sum_{i=1}^N p \cos \vartheta_i \right) d^N(\cos \vartheta). \quad (5)$$

Mit (1), (2) und (3) sowie den Substitutionen $u_i = \cos \vartheta_i$ und $x = \beta p E$ geht dies über in

$$\bar{P} = N p \int_{-1}^{+1} u e^{xu} du \left(\int_{-1}^{+1} e^{xu} du \right)^{-1}. \quad (6)$$

Durch Integration gewinnt man den Ausdruck

$$\bar{P} = N p \left[\coth x - \frac{1}{x} \right] = N p L(x). \quad (7)$$

Schreibt man \bar{P} als

$$\bar{P} = N p \overline{\cos \vartheta} \quad (8)$$

so folgt mit (7) der thermische Mittelwert für den Winkel ϑ zwischen Dipol- und Feldrichtung:

$$\overline{\cos \vartheta} = \coth x - \frac{1}{x} = L(x). \quad (9)$$

b) Die Orientierung eines Dipols exakt in Feldrichtung entspricht einem thermischen Mittelwert des Winkels ϑ zwischen Dipol p und Feld E von

$$\overline{\cos \vartheta} = L(x) = 1 \quad (10)$$

vgl. (9). Mit dem Grenzwert

$$\lim_{x \rightarrow \infty} L(x) = 1 \quad (11)$$

bedeutet dies wegen $x = pE/kT$ und $T=293 \text{ K}$

$$E \rightarrow \infty.$$

Um den Dipol exakt in Feldrichtung zu orientieren, müßte man also ein unendlich starkes elektrisches Feld anlegen!

c) Die Funktion \coth kann in eine Reihe entwickelt werden gemäß

$$\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \frac{2x^5}{945} + \dots \quad \text{für } 0 < |x| < \pi. \quad (12)$$

Für genügend kleine $|x|$ kann man die Reihe nach der ersten Ordnung in x abbrechen und daher die Langevin-Funktion $L(x)$ nach (9) vereinfachen zu

$$L(x) \rightarrow \frac{x}{3}. \quad (13)$$

Soll die Orientierungspolarisation 50% des theoretischen Maximalwerts erreichen, so gilt nach (8)

$$\bar{P} = Np \overline{\cos \vartheta} = 0,5 Np \quad (14)$$

und somit nach (9) und (13)

$$L(x) = \frac{x}{3} = 0,5 \quad \Rightarrow \quad x = \frac{3}{2}. \quad (15)$$

Die Vereinfachung von $L(x)$ trifft nur in schlechter Näherung zu und gestattet allenfalls eine Überschlagsrechnung. Das benötigte elektrische Feld

$$E = \frac{xkT}{p} \quad (16)$$

ist mit den für p und T gegebenen Werten

$$E = 9,8 \cdot 10^8 \frac{\text{V}}{\text{m}}.$$

d) Mit $E = 10^7 \text{ V/m}$ und $T = 4,2 \text{ K}$ erhält man

$$L(x) = 0,355$$

und damit eine Orientierung von ca. 36%.

3.2 Das Wassermolekül stellt einen elektrischen Dipol ($p = 1,85 \text{ D} = 6,17 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$) dar mit einer negativen Teilladung auf dem O-Atom und einer positiven zwischen den H-Atomen. In Gegenwart eines (negativen) Anions wird sich das Molekül daher mit den H-Atomen in Richtung des Ions orientieren.

Das Molekül wird im folgenden als Dipol der Länge d betrachtet, der aus einer positiven und einer negativen Elementarladung besteht. Das elektrostatische Potential einer Punktladung q im Abstand r ist

$$\varphi = \frac{q}{4\pi \epsilon_0 r} \quad (1)$$

und erzeugt das Feld

$$E = -\frac{d\varphi}{dr} = \frac{q}{4\pi \epsilon_0 r^2}. \quad (2)$$

Der Abstand der beiden punktförmigen Elementarladungen $q = \pm e$ vom (ebenfalls punktförmigen) Anion beträgt $r \mp d/2$. Am Ort des Anions überlagern sich somit die von den beiden Punktladungen erzeugten Felder zu

$$E(r) = \frac{e}{4\pi \epsilon_0 (r - \frac{d}{2})^2} - \frac{e}{4\pi \epsilon_0 (r + \frac{d}{2})^2} \quad (3)$$

$$E(r) = \frac{p r}{2\pi \epsilon_0 (r^2 - \frac{d^2}{4})^2} \quad (4)$$

mit $p = dr$. Aus dem angegebenen Dipolmoment ermittelt man eine Dipollänge von $d = 3,85 \cdot 10^{-11} \text{ m}$, so daß $d^2/4$ vernachlässigt werden kann gegenüber r^2 :

$$E(r) = \frac{p}{2\pi \epsilon_0 r^3}. \quad (5)$$

Für die gegebenen Abstände errechnet man die folgenden Feldstärken am Ort des Anions:

$$\text{a) für } r = 10^{-9} \text{ m: } E = 1,11 \cdot 10^8 \text{ V/m}$$

$$\text{b) für } r = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m: } E = 4,11 \cdot 10^9 \text{ V/m}$$

$$\text{c) für } r = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m: } E = 4,11 \cdot 10^3 \text{ V/m.}$$

3.3 a) Aus $\alpha/4\pi \epsilon_0 = 10,3 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ folgt

$$p_{\text{ind}} = 1,15 \cdot 10^{-33} \text{ Cm} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ D}.$$

b) Aus der Leistungsdichte $P/A = W \cdot c$ und der Energiedichte $W = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2$ ergibt sich die elektrische Feldstärke im Laserfokus

$$E = 8,7 \cdot 10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

und damit

$$p_{\text{ind}} = 2,98 \text{ D}.$$

3.4 Ganz analog zum Fall des elektrischen Dipols im Feld E (vgl. Aufgabe 3.1) kann man auch das Verhalten eines permanenten magnetischen Moments μ_p im Magnetfeld B beschreiben. Aus der Konkurrenz zwischen der Orientierung im Feld und der thermischen Unordnung bei der Temperatur T stellt sich ein thermischer Mittelwert für den Winkel ϑ zwischen μ_p und B ein gemäß

$$\overline{\cos \vartheta} = L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (1)$$

mit $x = \mu_p B / kT$. Die makroskopische Magnetisierung in Feldrichtung ist dann

$$M = N \mu_p \overline{\cos \vartheta}. \quad (2)$$

In der Hochtemperaturnäherung gilt

$$L(x) \rightarrow \frac{x}{3}, \quad (3)$$

so daß für eine verlangte Orientierung von 1% bei Raumtemperatur folgt

$$L(x) = \frac{\mu_p B}{3 k T} = 0,01. \quad (4)$$

Mit den gegebenen Werten erhält man das erforderliche Magnetfeld

$$B = 7,14 \text{ T}.$$

Nur bei tieferen Temperaturen kann mit einer niedrigeren Feldstärke gearbeitet werden.

3.5 Unter Verwendung des Polarisierbarkeitsvolumens $\alpha' = \alpha / 4\pi \epsilon_0$ anstelle der Polarisierbarkeit α lautet die Debye-Gleichung (3.19)

$$P_m = \frac{4\pi N_A \alpha'}{3} + \frac{N_A p_0^2}{9\epsilon_0 kT} \quad (1)$$

$$= a + b \frac{1}{T}. \quad (2)$$

Die Auftragung von P_m über $1/T$ liefert somit eine Gerade mit y-Achsenabschnitt a und Steigung b .

Die temperaturabhängige relative Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = \epsilon$ und damit $P_m(T)$ gewinnt man aus den in der Aufgabenstellung gegebenen Meßdaten für die Kapazität C eines Kondensators (mit C_0 ohne Dielektrikum) gemäß

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0}, \quad (3)$$

so daß nach (1) eine Auftragung von $P_m(T^{-1})$ möglich ist ($M = 152,23 \text{ g/cm}^3$). Die Ausgleichsgerade liefert den Achsenabschnitt $a = 82,63 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und die Steigung

$b = 10833 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$. Aus b berechnet man das Dipolmoment

$$p_0 = 4,45 \cdot 10^{-30} \text{ Cm} = 1,33 \text{ D}$$

und aus a das Polarisierbarkeitsvolumen

$$\alpha' = 32,75 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3.$$

3.6 Bei optischen Frequenzen kann die Umorientierung der Moleküle dem äußeren Wechselfeld nicht mehr folgen, so daß die Orientierungspolarisation vernachlässigt werden kann. Die Debye-Gleichung (vgl. Aufgabe 3.4) vereinfacht sich dann zur Clausius-Mosotti-Gleichung mit $\epsilon = n^2$:

$$P_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0}. \quad (1)$$

Nach α aufgelöst und mit $\alpha' = \alpha / 4\pi \epsilon_0$ erhält man aus dem gegebenen Brechungsindex $n = 1,333$ sowie der Molmasse $M = 18,015 \text{ g/mol}$ und der Dichte $\varrho = 0,9982 \text{ g/cm}^3$ das Polarisierbarkeitsvolumen

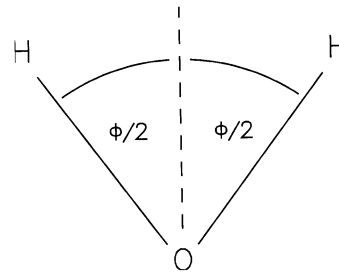
$$\alpha' = 1,47 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3.$$

3.7 Das Dipolmoment $p_{\text{H}_2\text{O}}$ des Wassermoleküls wird als additive Überlagerung der Dipolmomente p_{OH} zweier OH-Bindungen betrachtet. Die Dipolmomente senkrecht zur Symmetrieebene kompensieren sich gegenseitig zu 0, während sich die Parallelkomponenten konstruktiv überlagern:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 p_{\text{OH}} \cos \frac{\varphi}{2}, \quad (1)$$

so daß mit $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85 \text{ D}$ und $\varphi = 104,25^\circ$ folgt:

$$p_{\text{OH}} = 1,51 \text{ D}. \quad (2)$$



Bei einer Projektion des Wasserstoffperoxidmoleküls $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ auf die Zeichenebene gleichen die geometrischen Verhältnisse denen des Wassermoleküls, wenn ein Winkel von 90° für $\text{O}-\text{O}-\text{H}$ angenommen wird. Die $\text{O}-\text{O}$ -Bindung steht dann senkrecht zur Zeichenebene. Da sie zum Gesamtdipolmoment nichts beiträgt, setzt sich auch

für dieses Molekül das Dipolmoment $p_{\text{H}_2\text{O}_2}$ aus den beiden Bindungsdipolmomenten p_{OH} zusammen:

$$p_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2p_{\text{OH}} \cos \frac{\phi'}{2}, \quad (3)$$

wobei ϕ' der Winkel zwischen den beiden OH-Gruppen in der zweidimensionalen Projektion ist. Mit $p_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,13 \text{ D}$ erhält man

$$\phi' = 90,3^\circ.$$

3.8 Die Dichte von Wasserdampf bei 1 bar Druck beträgt

$$\varrho_{\text{Dampf}}(1 \text{ bar}) = \frac{18 \text{ g/mol}}{22,41 \text{ l/mol}} = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3.$$

Aus $\varepsilon_{\text{fl}} = 1 + \chi_{\text{fl}} = 78,5$ für flüssiges Wasser mit der Dichte 1 g/cm^3 erhält man daher für Wasserdampf bei 1 bar

$$\chi_{\text{Dampf}}(1 \text{ bar}) = 77,5 \cdot 8,0 \cdot 10^{-4} = 6,2 \cdot 10^{-2}.$$

Dies bedeutet bei 50 mbar

$$\chi_{\text{Dampf}}(50 \text{ mbar}) = 3,1 \cdot 10^{-3}$$

und somit

$$\varepsilon_{\text{Dampf}}(50 \text{ mbar}) = 1 + 3,1 \cdot 10^{-3}$$

19% relative Feuchte haben danach bei 40°C bereits den gleichen Effekt für den Wert von ε wie trockene Luft allein.

3.9 Die Debye-Gleichung (3.19) für die molare Polarisierbarkeit P_m stellt den Zusammenhang her zwischen der makroskopisch meßbaren Größe der Dielektrizitätskonstanten ε und den mikroskopischen Größen Dipolmoment p_0 und Polarisierbarkeitsvolumen $\alpha' = \alpha/4\pi\varepsilon_0$ des Chloroforms.

Trägt man P_m über $1/T$ auf, so erhält man für Temperaturen über dem Schmelzpunkt $T_S = -64^\circ\text{C}$ des Chloroforms näherungsweise eine Gerade mit y-Achsenabschnitt a und Steigung b . Unterhalb von T_S ist die Orientierungspolarisation eingefroren, so daß ihr Beitrag zu P_m (d.h. der Term, der das permanente Dipolmoment p_0 enthält) entfällt. Für $1/T > 1/T_S$ ist P_m daher weitgehend temperaturunabhängig und liegt im Diagramm auf einer Geraden parallel zur x-Achse. Für $T \rightarrow \infty$ verschwindet der Beitrag der Orientierungspolarisation ebenfalls, so daß der y-Achsenabschnitt a im Diagramm den Wert des konstanten ε für $1/T > 1/T_S$ besitzen sollte. Für die Anpassung der Gerade an die Meßwerte im Diagramm werden daher nur die ersten drei Punkte sowie der geforderte Schnittpunkt mit der y-Achse verwendet.

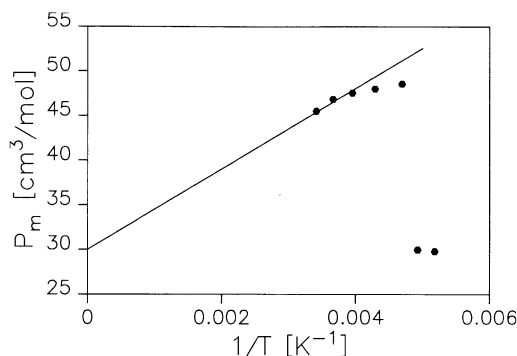


Abb. L.1. Graphische Auftragung der molaren Polarisierbarkeit P_m von CHCl_3 über der inversen Temperatur $1/T$: Meßpunkte und Anpassungsgerade

Aus der Steigung $b = 4508,5 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$ berechnet man für Chloroform das Dipolmoment

$$p_0 = 2,87 \cdot 10^{-30} \text{ Cm} = 0,86 \text{ D}$$

und aus dem Achsenabschnitt $a = 30,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ das Polarisierbarkeitsvolumen

$$\alpha' = 11,89 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3.$$

3.10 Aus der Debye-Gleichung für die molare Polarisierbarkeit P_m

$$P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{p_0^2}{3kT} \right) \quad (1)$$

läßt sich bei gegebenem Dipolmoment p_0 und Polarisierbarkeitsvolumen $\alpha' = \alpha/4\pi\varepsilon_0$ die Dielektrizitätskonstante ε für Chlorbenzol berechnen. Dazu setzt man in (1)

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N_A \varrho}{3\varepsilon_0 M} \left(\alpha + \frac{p_0^2}{3kT} \right) \equiv x \quad (2)$$

und löst nach ε auf:

$$\varepsilon = \frac{2x + 1}{1 - x}. \quad (3)$$

Mit den angegebenen Daten erhält man $x = 0,801$ und damit

$$\varepsilon = 13,08.$$

3.11 Die magnetische Polarisierbarkeit β ist eine mikroskopische Größe, die den Zusammenhang zwischen induziertem magnetischem Moment m und dem äußeren Magnetfeld B herstellt:

$$m_{\text{ind}} = \beta B \quad (1)$$

(N : Teilchenzahldichte). Das Moment \mathbf{m} kann andererseits auch mit Hilfe der makroskopischen Größe magnetische Suszeptibilität ausgedrückt werden:

$$\mathbf{m}_{\text{ind}} = \frac{1}{\mu_0 N} \mathbf{J} = \frac{\mu - 1}{\mu_0 N} \mathbf{B} = \frac{\kappa}{\mu_0 N} \mathbf{B} \quad (2)$$

(\mathbf{J} : makroskop. Magnetisierung). Daraus folgt

$$\beta = \frac{\kappa}{\mu_0 N}. \quad (3)$$

Im klassischen Ringstrommodell für das π -Elektronensystem des Benzols stellt man sich vor, daß die sechs delokalisierten Elektronen durch die Lorentzkraft im Feld \mathbf{B} auf eine Kreisbahn gezwungen werden. Die Lorentzkraft spielt dabei die Rolle der Zentripetalkraft:

$$m \omega \times \mathbf{v} = q \mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (4)$$

($q = -e$: Elektronenladung; m : Elektronenmasse; ω : Kreisfrequenz; \mathbf{v} : Bahngeschwindigkeit). Mit $\omega = 2\pi/T$ ergibt sich damit die Zeit T für einen Umlauf zu

$$T = \frac{2 m \pi}{e B}. \quad (5)$$

Das magnetische Moment berechnet man klassisch gemäß

$$m_{\text{ind}} = I A, \quad (6)$$

wobei A die vom Kreisstrom I umschlossene Fläche ist. Für den Ringstrom mit Radius r , der von n Elektronen gebildet wird, gilt somit

$$m_{\text{ind}} = \frac{-ne}{T} \pi r^2 \quad (7)$$

und mit (5) erhält man

$$m_{\text{ind}} = \frac{ne^2 r^2 B}{2m} \quad (8)$$

(8) und (1) ergeben

$$\beta = \frac{ne^2 r^2}{2m}. \quad (9)$$

Gemäß der Modellvorstellung ist der induzierte Ringstrom für die Anisotropie der Suszeptibilität sowie der magnetischen Polarisierbarkeit β verantwortlich. Der in (9) gewonnene Ausdruck für β entspricht daher der Differenz der beiden Komponenten senkrecht und parallel zur Ringebene:

$$\beta = \beta_{\perp} - \beta_{\parallel} \quad (10)$$

so daß sich aus (9) und den im Aufgabentext angegebenen Daten der Radius r des Ringstroms berechnen läßt:

$$r^2 = \frac{2m}{ne^2 \mu_0} (\mu_0 \beta_{\perp} - \mu_0 \beta_{\parallel}) \quad (11)$$

und schließlich

$$r = 2,91 \cdot 10^{-11} \text{ m}.$$

Dieses Ergebnis zeigt, daß der Diamagnetismus des Benzols durch das Ringstrommodell des π -Elektronensystems nur näherungsweise beschrieben wird. Der Radius der Elektronenbahn gibt allenfalls die Größenordnung richtig wieder.

3.12 Die Dielektrizitätsfunktion des NaCl-Kristalls beruht auf dem Modell des gekoppelten Photon-Phonon-Feldes (Polaritonen). Man ermittelt aus den angegebenen Werten

$$\Omega_{\text{LO}} = 4,9 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

und erhält dann die folgende Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ε :

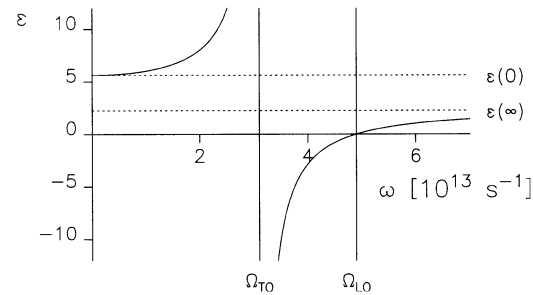


Abb. L.2. Dielektrizitätsfunktion des NaCl-Ionenkristalls

Eine Auswirkung der Photon-Phonon-Kopplung ist das Entstehen einer Frequenzlücke: für $\Omega_{\text{TO}} < \omega < \Omega_{\text{LO}}$ ist ε negativ und somit der Wellenvektor $k = \omega \sqrt{\varepsilon(\omega)}/c$ rein imaginär, so daß in diesem Frequenzbereich die Welle im NaCl-Kristall mit $e^{-|k|x}$ gedämpft wird. In der Umgebung von Ω_{TO} ist $|k|$ groß, die Welle dringt nur eine extrem kurze Strecke in den Kristall ein und wird vollkommen reflektiert, während sie für ω nahe Ω_{LO} weniger stark gedämpft wird und ein dünnes NaCl-Plättchen (abgeschwächt) durchdringen kann. Die transmittierten Strahlen sind die sog. Reststrahlen. Mehr dazu in Lehrbüchern der Festkörperphysik.

Kapitel 4

4.1 a) Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung läßt sich in den Bereichen I, II, III in den folgenden Formen schreiben:

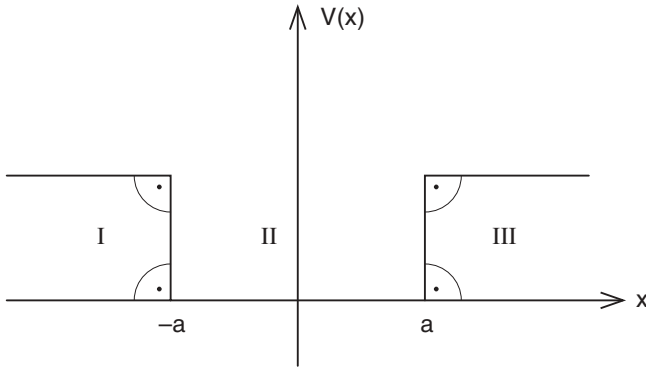


Abb. L.3. Das „Kastenpotential“ $V(x)$

$$\text{I) } \partial^2 \psi^{(1)} / \partial x^2 - \kappa^2 \psi^{(1)} = 0, \quad \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E), \quad (1)$$

$$\text{II) } \partial^2 \psi^{(2)} / \partial x^2 - k^2 \psi^{(2)} = 0, \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E, \quad (2)$$

$$\text{III) } \partial^2 \psi^{(3)} / \partial x^2 - \kappa^2 \psi^{(3)} = 0, \quad \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E). \quad (3)$$

Aus (1) und (3) folgt

$$k^2 + \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 = C. \quad (4)$$

b) Randbedingungen:

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \psi^{(1)}(x) = 0, \quad \text{daher } B^{(1)} = 0, \quad (5)$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \psi^{(3)}(x) = 0, \quad \text{daher } A^{(3)} = 0. \quad (6)$$

Anschlußbedingungen:

$$\psi^{(1)}(-a) = \psi^{(2)}(-a)$$

ergibt

$$A^{(1)} e^{-\kappa a} = A^{(2)} e^{-ika} + B^{(2)} e^{ika}. \quad (7)$$

$$\partial \psi^{(1)}(-a) / \partial x = \partial \psi^{(2)}(-a) / \partial x$$

ergibt

$$-\kappa A^{(1)} e^{-\kappa a} = -ik A^{(2)} e^{-ika} + ik B^{(2)} e^{ika}. \quad (8)$$

$$\psi^{(3)}(a) = \psi^{(2)}(a)$$

ergibt

$$B^{(3)} e^{-\kappa a} = A^{(2)} e^{ika} + B^{(2)} e^{-ika}. \quad (9)$$

$$\partial \psi^{(3)}(a) / \partial x = \partial \psi^{(2)}(a) / \partial x$$

ergibt

$$-\kappa B^{(3)} e^{-\kappa a} = ik A^{(2)} e^{ika} - ik B^{(2)} e^{-ika}. \quad (10)$$

Hierin bedeutet $\partial \psi(\pm a) / \partial x$ genauer $\partial \psi(x) / \partial x|_{x=\pm a}$.
Aus (7) bis (10) folgt

$$\left(1 \mp i \frac{k}{\kappa}\right) A^{(2)} e^{\mp ika} + \left(1 \pm i \frac{k}{\kappa}\right) B^{(2)} e^{\pm ika} = 0. \quad (11)$$

Dies sind zwei homogene lineare Gleichungen für $A^{(2)}, B^{(2)}$. Die Lösbarkeitsbedingung, daß die Determinante verschwindet, lautet

$$\kappa^2 \sin(2ka) + 2k\kappa \cos(2ka) - k^2 \sin(2ka) = 0. \quad (12)$$

Es ergeben sich zwei Lösungstypen:

$$\alpha) \text{ symmetrisch, } \kappa = k \tan(ka), \quad (13)$$

$$A^{(2)} = B^{(2)} = \frac{N}{2}; \quad A^{(1)} = B^{(3)} = N e^{\kappa a} \cos(ka), \quad (14)$$

und damit

$$\psi_s(x) = N \begin{cases} e^{\kappa(x+a)} \cos ka & \text{(I)} \\ \cos kx & \text{(II)} \\ e^{\kappa(-x+a)} \cos ka & \text{(III)} \end{cases}. \quad (15)$$

$$\beta) \text{ antisymmetrisch, } \kappa = -k \cot(ka), \quad (16)$$

$$A^{(2)} = -B^{(2)} = \frac{N}{2}, \quad A^{(1)} = -B^{(3)} = -N e^{\kappa a} \sin(ka) \quad (17)$$

und damit

$$\psi_a(x) = N \begin{cases} -e^{\kappa(x+a)} \sin ka & \text{(I)} \\ \sin kx & \text{(II)} \\ e^{\kappa(-x+a)} \sin ka & \text{(III)} \end{cases}. \quad (18)$$

3) Normierung:

$$1 \stackrel{!}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{-a} |\psi^{(1)}(x)|^2 dx + \int_{-a}^{+a} |\psi^{(2)}(x)|^2 dx + \int_{a}^{+\infty} |\psi^{(3)}(x)|^2 dx. \quad (19)$$

Die Auswertung der Integrale ist elementar. Es ergibt sich für die symmetrische Wellenfunktion

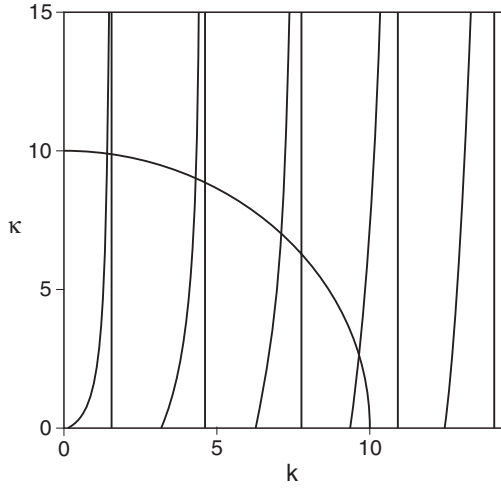


Abb. L.4. Graphische Bestimmung der Energiewerte für die symmetrischen, gebundenen Zustände, $a = 1, C^2 = 10$. Es ergeben sich vier Energiewerte. (Man beachte, daß die senkrechten Geraden nur Hilfslinien sind)

$$N = \left\{ a + \frac{1}{a} \cos(ka) [\sin(ka) + \cos(ka)] \right\}^{-1/2} \quad (20)$$

und für die antisymmetrische

$$N = \left\{ a + \frac{1}{a} \sin(ka) [\sin(ka) - \cos(ka)] \right\}^{-1/2}. \quad (21)$$

c) Graphische Bestimmung der Energie-Eigenwerte. Dazu tragen wir in der (k, κ) -Ebene die Kurven (4), (13), d.h. (22) bzw. (4), (16), d.h. (23) auf und bestimmen die jeweiligen Schnittpunkte von (22) bzw. (23), Abb. L.4

$$\alpha) \quad \kappa = k \tan(ka), \quad \kappa^2 + k^2 = C^2. \quad (22)$$

Im Beispiel $a = 1, C^2 = 10$ ergeben sich 4 Eigenwerte.

$$\beta) \quad \kappa = -k \cot(ka), \quad \kappa^2 + k^2 = C^2. \quad (23)$$

Im gleichen Beispiel ergeben sich 3 Eigenwerte, Abb. L.5.

Im symmetrischen Fall $\alpha)$ liegt unabhängig von a mindestens ein Schnittpunkt vor; der Grundzustand ist symmetrisch.

d) Grenzübergang $V_0 \rightarrow \infty$:

Für $V_0 \rightarrow \infty$ gilt auch $C \rightarrow \infty$, und wegen (1) und (3) auch

$$\kappa \rightarrow \infty. \quad (24)$$

Bei endlichen k -Werten gilt also

$$\alpha) \tan(ka) = \infty, \text{ d.h.}$$

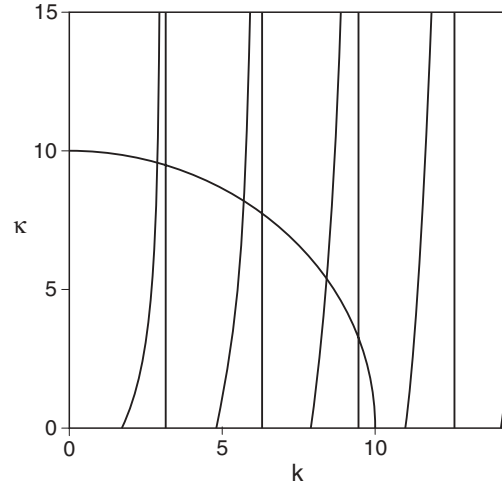


Abb. L.5. Wie Abb. L.4, aber für die antisymmetrischen, gebundenen Zustände

$$k_n = \frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{a}, \quad n \in \mathbb{N} \quad (25)$$

oder

$$k_n = \frac{\pi n}{2a}, \quad n \text{ ungerade}, \quad (26)$$

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{a}} \begin{cases} \cos k_n x & \text{(II)} \\ 0 & \text{(I, III)} \end{cases}. \quad (27)$$

$$\beta) \cot(ka) = \infty, \text{ d.h.}$$

$$k_n = n \frac{\pi}{a}, \quad n \in \mathbb{N} \quad \text{oder} \quad (28)$$

$$k_n = \frac{\pi n}{2a}, \quad n \text{ gerade}, \quad (29)$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{a}} \begin{cases} \sin k_n x & \text{(II)} \\ 0 & \text{(I, III)} \end{cases}. \quad (30)$$

Die Energiewerte lauten:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} n^2, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (31)$$

Matrizelemente: Die Integrationen sind elementar.

$$x_{nm} = \int_{-a}^a x \psi_n \psi_m dx = 0 \quad (32)$$

für n und m gerade oder n und m ungerade. Dieses Resultat folgt auch aus Symmetriebetrachtungen.

n ungerade, m gerade:

$$x_{nm} = (-1)^{\frac{n+m-1}{2}} \frac{16anm}{\pi^2(n^2 - m^2)^2}, \quad (33)$$

$$(x^2)_{nm} = 0 \quad (34)$$

für n gerade, m ungerade (oder umgekehrt).
 n, m ungerade, $n \neq m$:

$$(x^2)_{nm} = (-1)^{\frac{n-m}{2}} \frac{32a^2nm}{(n^2 - m^2)^2}, \quad (35)$$

n, m gerade, $n \neq m$:

$$(x^2)_{nm} = (-1)^{\frac{n-m}{2}} \frac{32a^2nm}{\pi^2(n^2 - m^2)^2}, \quad (36)$$

$n = m$:

$$(x^2)_{nn} = \frac{a^2}{3} - \frac{2a^2}{n^2\pi^2}. \quad (37)$$

Impuls-Matrixelemente:

$$p_{nm} = \int_{-a}^a \psi_n \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi_m dx = 0 \quad (38)$$

für n und m gerade oder n und m ungerade.

n ungerade, m gerade:

$$p_{nm} = \frac{\hbar}{ia} (-1)^{\frac{n+m-1}{2}} \frac{2nm}{n^2 - m^2} = p_{mn}^*. \quad (39)$$

e) Wellenpaket:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + \psi_2(x) e^{-iE_2 t/\hbar} \right], \quad (40)$$

wobei

$$E_2 - E_1 = 3\hbar\omega_0 \quad \text{mit} \quad \omega_0 = \frac{\hbar^2\pi^2}{8ma^2}. \quad (41)$$

Die Integrationen sind elementar.

$$\langle x \rangle = \frac{32a}{9\pi^2} \cos(3\omega_0 t), \quad (42)$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{a^3}{3} - \frac{3a^2}{4\pi^2}, \quad (43)$$

$$\langle p \rangle = -\frac{4\hbar}{3a} \sin(3\omega_0 t). \quad (44)$$

Wellenpaket:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} + \psi_3(x) e^{-iE_3 t/\hbar} \right\}, \quad (45)$$

wobei

$$E_3 - E_1 = 8\hbar\omega_0, \quad (46)$$

$$\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0, \quad (47)$$

$$\langle x^2 \rangle = a^2 \left[\frac{1}{3} + \frac{8}{9\pi^2} - \frac{3}{2\pi^2} \cos(8\omega_0 t) \right]. \quad (48)$$

4.2 Grundzustandswellenfunktion

$$\psi_{100} = 2a^{-3/2} e^{-r/a} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad \text{mit} \quad a \equiv a_0. \quad (1)$$

Einführung von sphärischen Polarkoordinaten:

$$x = r \cos \vartheta \sin \vartheta, \quad (2)$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \vartheta, \quad (3)$$

$$z = r \cos \vartheta. \quad (4)$$

Ortserwartungswerte:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{100} | x | \psi_{100} \rangle &= \langle \psi_{100} | y | \psi_{100} \rangle \\ &= \langle \psi_{100} | z | \psi_{100} \rangle = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Dies folgt aus Symmetriegründen.

$$\langle x^2 \rangle = \langle \psi_{100} | x^2 | \psi_{100} \rangle, \quad (6)$$

$$= \frac{1}{\pi} a^{-3} \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} r^4 \cos^2 \vartheta \sin^3 \vartheta e^{-2r/a} d\varphi \quad (7)$$

$$= \frac{1}{\pi} a^{-3} \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\vartheta r^4 e^{-2r/a} \sin^3 \vartheta \pi \quad (8)$$

$$= a^{-3} \int_0^\infty dr r^4 e^{-2r/a} \cdot \frac{4}{3} \quad (9)$$

$$= a^2. \quad (10)$$

Entsprechend

$$\langle y^2 \rangle = a^2 \quad (11)$$

und

$$\langle z^2 \rangle = a^2. \quad (12)$$

(11) und (12) folgen auch direkt aus (10) wegen der Kugelsymmetrie von (1).

Impulserwartungswerte:

$$\langle p_x \rangle = \langle p_y \rangle = \langle p_z \rangle = 0 \quad (13)$$

aus Symmetriegründen.

Zur Berechnung von $\langle p_x^2 \rangle$ etc. bilden wir

$$\frac{\partial}{\partial x} \psi_{100} = -\frac{1}{a} \frac{x}{r} \psi_{100}, \quad (14)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_{100} = -\frac{1}{a} \left(\frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3} - \frac{x^2}{ar^2} \right) \psi_{100}, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \langle p_x^2 \rangle &= \langle \psi_{100} | p_x^2 | \psi_{100} \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{\pi a^4} \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-2r/a} r^2 \sin \vartheta \\ &\quad \times \left[\underbrace{\frac{1}{r}}_{(1)} - \underbrace{\frac{\cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta}{r}}_{(2)} - \underbrace{\frac{\cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta}{a}}_{(3)} \right] \end{aligned} \quad (16)$$

(1) liefert

$$\frac{4\hbar^2}{a^4} \int_0^\infty e^{-2r/a} r dr = \frac{\hbar^2}{a^2}; \quad (17)$$

(2) liefert

$$-\frac{\hbar^2}{a^4} \int_0^\infty dr e^{-2r/a} r \int_0^\pi \sin^3 \vartheta d\vartheta, \quad (18)$$

$$= -\frac{4\hbar^2}{3a^4} \int_0^\infty dr e^{-2r/a} r = -\frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{a^2}; \quad (19)$$

(3) liefert

$$-\frac{\hbar^2}{a^4} \int_0^\infty dr e^{-2r/a} \frac{r^2}{a} \frac{4}{3} = -\frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{a^2}. \quad (20)$$

Insgesamt ergibt sich

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{a^2} \frac{1}{3}. \quad (21)$$

Wegen der Kugelsymmetrie der Wellenfunktion (1) gilt entsprechend

$$\langle p_y^2 \rangle = \langle p_z^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{a^2} \frac{1}{3}. \quad (22)$$

Wegen der Definition

$$\overline{\Delta p_x} = \left(\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2 \right)^{1/2} \quad (23)$$

und

$$\overline{\Delta x} = \left(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \right)^{1/2}, \quad (24)$$

sowie (5, 10, 13, 21) folgt

$$\overline{\Delta p_x} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\hbar}{a}, \quad \overline{\Delta x} = a \quad (25)$$

und damit für die Heisenbergsche Unschärferelation

$$\overline{\Delta x} \overline{\Delta p} = \frac{1}{\sqrt{3}} \hbar > \frac{\hbar}{2}. \quad (26)$$

Erwartungswert für die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \langle \psi_{100} | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta | \psi_{100} \rangle. \quad (27)$$

Laplace-Operator in sphärischen Polarkoordinaten

$$\Delta = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad (28)$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}. \quad (29)$$

$$E_{\text{pot}} = \langle \psi_{100} | -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} | \psi_{100} \rangle = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a}. \quad (30)$$

Drehimpulserwartungswerte: Es gilt

$$L^2 \psi_{klm} = l(l+1) \hbar^2 \psi_{klm}, \quad (31)$$

$$L_z \psi_{klm} = m \hbar \psi_{klm}. \quad (32)$$

Aus den Vertauschungsrelationen der Drehimpuls-Operatoren folgt

$$[L_z, L_\pm] = \pm \hbar L_\pm, \quad (33)$$

wobei

$$L_\pm = L_x \pm iL_y. \quad (34)$$

Wir bilden mit Hilfe von (33)

$$L_z L_+ |lm\rangle = L_+ (L_z + \hbar) |lm\rangle = (m+1) \hbar L_+ |lm\rangle. \quad (35)$$

Daher ist $\psi_+ \equiv L_+ |lm\rangle$ Eigenfunktion zu L_z (32) mit dem Eigenwert $\hbar(m+1)$, bis auf einen Normierungsfaktor, d.h.

$$\psi_+ \equiv L_+ |lm\rangle = N |lm+1\rangle. \quad (36)$$

Zur Bestimmung von N bilden wir

$$\langle \psi_+ | \psi_+ \rangle \equiv \langle lm | L_- L_+ | lm \rangle = N^2 \langle lm+1 | lm+1 \rangle. \quad (37)$$

Wir schreiben wegen (34)

$$\begin{aligned} L_- L_+ &= L_x^2 + L_y^2 + iL_x L_y - iL_y L_x \\ &= L^2 - L_z^2 - L_z. \end{aligned} \quad (38)$$

Wegen (31) und (32) und der Normierung der Wellenfunktionen folgt aus (37):

$$\hbar^2 (l^2 + l - m^2 - m) = N^2 \quad (39)$$

oder

$$N = \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\hbar \quad (40)$$

und damit

$$L_+ |lm\rangle = \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\hbar |lm+1\rangle \quad (41)$$

und entsprechend

$$L_- |lm\rangle = \sqrt{(l+m)(l-m+1)}\hbar |lm-1\rangle. \quad (42)$$

Wegen (31), (32) und der Normierung der Wellenfunktionen gilt

$$\langle \psi_{klm} | L^2 | \psi_{klm} \rangle = l(l+1)\hbar^2, \quad (43)$$

$$\langle \psi_{klm} | L_z | \psi_{klm} \rangle = m\hbar. \quad (44)$$

Wegen (41), (42),

$$L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-), \quad L_y = \frac{1}{2i}(L_+ - L_-) \quad (45)$$

und der Orthogonalität der Wellenfunktionen folgt

$$\langle \psi_{klm} | L_x | \psi_{klm} \rangle = \langle \psi_{klm} | L_y | \psi_{klm} \rangle = 0. \quad (46)$$

4.3 Der Lösungsansatz lautet

$$\psi_{\pm} = c(\varphi_a \pm \varphi_b) \quad \text{mit} \quad \int dV |\varphi_a|^2 = \int dV |\varphi_b|^2 = 1 \quad (1)$$

a) Normierung:

$$\begin{aligned} \int |\psi_{\pm}|^2 dV &= c^2 \left(2 \pm 2 \int dV \varphi_a^* \varphi_b \right) \\ &= c^2 (2 \pm 2S) \stackrel{!}{=} 1, \quad \text{und somit} \\ c &= [2(1 \pm S)]^{-1/2}. \end{aligned} \quad (2)$$

b) Erwartungswert des Hamiltonoperators:

$$E = \int dV \psi_{\pm}^* H \psi_{\pm}. \quad (3)$$

Einsetzen von (1) und (2) in (3):

$$E = \frac{2}{2(1 \pm S)} \int dV \varphi_a^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right] \varphi_a \quad (4)$$

$$\pm \frac{2}{2(1 \pm S)} \int dV \varphi_b^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \varphi_a. \quad (5)$$

Die Faktoren 2 in (4) und (5) rühren daher, daß in E (3) ursprünglich noch zwei weitere Integrale stehen, in denen gegenüber (4) und (5) die Indizes a, b vertauscht sind, die aber mit (4) und (5) aus Symmetriegründen übereinstimmen. Unter Verwendung der Abkürzungen für E^0, C, D, S im Text ergibt sich

$$E = \frac{1}{1 \pm S} [E^0 + C \pm (S \cdot E^0 + D)]. \quad (6)$$

Dies kann auf die Form

$$E = E^0 + \frac{C \pm D}{1 \pm S} \quad (7)$$

gebracht werden.

c) Mit dem Ansatz

$$\psi = c_1 \varphi_a + c_2 \varphi_b \quad (8)$$

ergibt sich für die Normierung

$$\int dV \varphi^* \varphi = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S \stackrel{!}{=} 1 \quad (9)$$

und damit

$$\psi = \frac{1}{\underbrace{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S}}_{:=N}} (c_1 \varphi_a + c_2 \varphi_b). \quad (10)$$

Damit lautet der Energie-Erwartungswert

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \int dV \psi^* H \psi \\ &= N^2 \{ (c_1^2 + c_2^2) [E^0 + C] + 2c_1 c_2 [S E^0 + D] \}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\tilde{E} = E^0 + N^2 [(c_1^2 + c_2^2) C + 2c_1 c_2 D]. \quad (12)$$

Variation von \tilde{E} (12) nach c_1 :

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad \frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_1} &= 2N^2 (c_1 C + c_2 D) \\ &\quad - 2N^4 (c_1 + c_2 S) [(c_1^2 + c_2^2) C + 2c_1 c_2 D] \stackrel{!}{=} 0, \end{aligned} \quad (13)$$

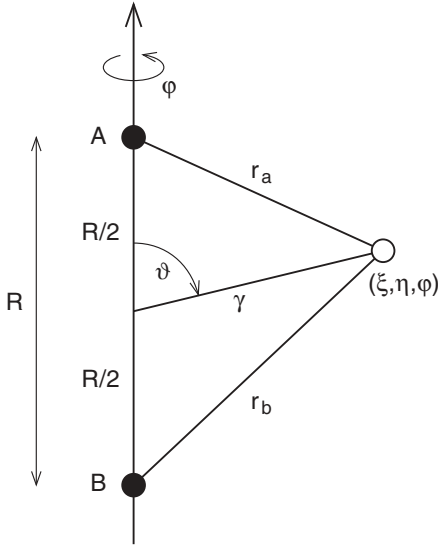


Abb. L.6. Das Wasserstoff-Molekülion

nach c_2 :

$$(ii) \frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_2} = 2N^2(c_2 C + c_1 D) - 2N^4(c_2 + c_1 S)[(c_1^2 + c_2^2)C + 2c_1 c_2 D] \stackrel{!}{=} 0. \quad (14)$$

Wir bilden

$$\frac{(i)c_2 - (ii)c_1}{2N^4} = 0 = (c_1^2 - c_2^2)S[(c_1^2 + c_2^2)C + 2c_1 c_2 D] \quad (15)$$

und erhalten damit

$$c_1^2 = c_2^2 \quad c_1 = \pm c_2 \quad (16)$$

in Übereinstimmung mit dem ursprünglichen Ansatz (1).

d) Gemäß Abb. L.6 gilt

$$r_{a/b} = \left(r^2 + \frac{1}{4}R^2 \mp rR \cos \vartheta \right)^{1/2}. \quad (17)$$

Die prolata elliptischen Koordinaten lauten

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \eta = \frac{r_a - r_b}{R}. \quad (18)$$

Zur Berechnung des Volumenelements dV , das in sphärischen Polarkoordinaten

$$dV = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \quad (19)$$

lautet, bilden wir die Determinante der Ableitungen:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial \xi}{\partial r} & \frac{\partial \xi}{\partial \vartheta} \\ \frac{\partial \eta}{\partial r} & \frac{\partial \eta}{\partial \vartheta} \end{vmatrix}, \quad (20)$$

so daß

$$d\xi d\eta = D dr d\vartheta, \quad (21)$$

wobei wegen (17–19):

$$D = \frac{1}{R^2} \left| \frac{1}{2r_a} (2r - R \cos \vartheta) + \frac{1}{2r_b} (2r + R \cos \vartheta); \left(\frac{1}{2r_a} - \frac{1}{2r_b} \right) + R \sin \vartheta \right| \cdot \left| \frac{1}{2r_a} (2r - R \cos \vartheta) - \frac{1}{2r_b} (2r + R \cos \vartheta); \left(\frac{1}{2r_a} + \frac{1}{2r_b} \right) + R \sin \vartheta \right|. \quad (22)$$

Die Berechnung von D liefert

$$D = \frac{2 r^2 \sin \vartheta}{R r_a r_b} \quad (23)$$

oder wegen (18)

$$D = \frac{r^2 \sin \vartheta}{(R/2)^3 (\xi + \eta)(\xi - \eta)}. \quad (24)$$

Das Volumenelement dV (19) lautet wegen (21, 24)

$$dV = \left(\frac{R}{2} \right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi, \quad (25)$$

wobei

$$\begin{aligned} 0 &\leq \varphi < 2\pi, \\ -1 &\leq \eta < 1, \\ 1 &\leq \xi < \infty. \end{aligned} \quad (26)$$

Als Wellenfunktionsansatz soll gewählt werden

$$\varphi(r; \alpha) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\alpha r}{a_0} \right). \quad (27)$$

Wir setzen zunächst $\beta = \alpha/a_0$.

Berechnung des Überlappintegrals S :

$$S = \int \varphi_a \varphi_b dV = \frac{\beta^3}{\pi} \int dV \exp[-\beta(r_a + r_b)] \quad (28)$$

lautet in prolata elliptischen Koordinaten

$$S = \frac{\beta^3}{\pi} \left(\frac{R}{2} \right)^3 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d\eta \int_1^\infty d\xi (\xi^2 - \eta^2) \exp(-\beta R \xi). \quad (29)$$

Integrationen über $d\varphi$ und $d\eta$ ergeben unmittelbar

$$S = \frac{1}{4}(\beta R)^3 \int_1^\infty d\xi \left(2\xi^2 - \frac{2}{3} \right) \exp(-\beta R\xi). \quad (30)$$

Unter Benutzung der Hilfsformeln von Aufgabe 4.2 ergibt die Integration über ξ nach Zusammenfassung von Gliedern

$$S = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\alpha R}{a_0} \right)^2 + \frac{\alpha R}{a_0} + 1 \right] \exp\left(-\frac{\alpha R}{a_0}\right). \quad (31)$$

Coulomb-Wechselwirkung C :

$$\begin{aligned} C &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_a \frac{1}{r_b} \varphi_a dV \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\beta^3}{\pi} \int dV \frac{1}{r_b} \exp(-2\beta r_a). \end{aligned} \quad (32)$$

In prolatt elliptischen Koordinaten

$$\begin{aligned} C &= -\frac{e^2\beta^3}{4\pi^2\epsilon_0} \left(\frac{R}{2} \right)^3 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{+1} d\eta \int_1^\infty d\xi (\xi^2 - \eta^2) \\ &\quad \times \frac{2}{R(\xi - \eta)} \exp[-\beta R(\xi + \eta)]. \end{aligned} \quad (33)$$

Integration über φ und durch Wegkürzen von $(\xi - \eta)$:

$$C = -\frac{e^2\beta^3 R^2}{8\pi\epsilon_0} \int_{-1}^{+1} d\eta \int_1^\infty d\xi (\xi + \eta) \exp[-\beta R(\xi + \eta)]. \quad (34)$$

Integration über η und neue Variable $u = \xi + \eta$:

$$C = -\frac{e^2\beta^3 R^2}{8\pi\epsilon_0} \int_1^\infty d\xi \underbrace{\left(\frac{1}{\beta R} u + \frac{1}{(\beta R)^2} \right) \exp(-\beta R u)}_{=F(u)} \Big|_{u=\xi-1}^{u=\xi+1} \quad (35)$$

$$= -\frac{e^2\beta^3 R^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\int_2^\infty du F(u) + \int_0^\infty du F(u) \right]. \quad (36)$$

Auswertung der Integrale gemäß Hilfsformeln von Aufgabe 4.2 und Zusammenfassung von Gliedern sowie $\beta = \alpha/a_0$:

$$C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ -\frac{1}{R} + \left(\frac{\alpha}{a_0} + \frac{1}{R} \right) \exp\left(-2\frac{\alpha R}{a_0}\right) \right\}. \quad (37)$$

Austauschintegral D :

$$\begin{aligned} D &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_a \frac{1}{r_a} \varphi_b dV \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\beta^3}{\pi} \int dV \frac{1}{r_a} \exp[-\beta(r_a + r_b)]. \end{aligned} \quad (38)$$

In prolatt elliptischen Koordinaten:

$$\begin{aligned} D &= -\frac{e^2}{4\pi^2\epsilon_0} \left(\frac{\beta R}{2} \right)^3 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{+1} d\eta \int_1^\infty d\xi \\ &\quad \times \frac{2}{R(\xi + \eta)} (\xi^2 - \eta^2) \exp(-\beta R\xi). \end{aligned} \quad (39)$$

Integration über φ und durch Wegkürzen von $(\xi + \eta)$:

$$D = -\frac{e^2\beta^3 R^2}{8\pi\epsilon_0} \int_{-1}^1 d\eta \int_1^\infty d\xi (\xi - \eta) \exp(-\beta R\xi). \quad (40)$$

Integration über η :

$$D = -\frac{e^2\beta^3 R^2}{4\pi\epsilon_0} \int_1^\infty d\xi \xi \exp(-\beta R\xi). \quad (41)$$

Endresultat:

$$D = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{a_0} \left(1 + \frac{\alpha R}{a_0} \right) \exp(-\beta R). \quad (42)$$

Grundzustandsenergie E^0 :

$$E^0 = \int \varphi_a \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_a} \right] \varphi_a dV. \quad (43)$$

Auswertung in sphärischen Polarkoordinaten. Da Wellenfunktion nicht von ϑ und φ abhängt, gilt

$$\Delta = \Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \quad (44)$$

und $dV = 4\pi r^2 dr$ bei alleiniger Integration über r . Somit

$$r^2 \Delta_r \varphi_a \propto [-2r\beta + (\beta r)^2] \exp(-\beta r). \quad (45)$$

Für (43) folgt

$$\begin{aligned} E^0 &= \frac{\beta^3}{\pi} 4\pi \int_0^\infty dr \\ &\quad \times \left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) [-2\beta r + (\beta r)^2] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} r \right\} \exp(-2\beta r) \end{aligned} \quad (46)$$

und nach Integration:

$$E^0 = 4\beta^3 \left(\frac{\hbar^2 \beta}{2m4} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 4\beta^2} \right). \quad (47)$$

Wegen $\beta = \alpha/a_0$ und der Definition des Bohrschen Radius a_0 ergibt sich

$$E^0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(\frac{\alpha}{2} - 1 \right). \quad (48)$$

e) Die Gesamtenergie lautet:

$$E_{\text{mol}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\alpha}{a_0} \left(\frac{\alpha}{2} - 1 \right) + \frac{-R^{-1} + (\alpha/a_0 + R^{-1})e^{-2\alpha R/a_0} \mp (\alpha/a_0)(1 + \alpha R/a_0)e^{-\alpha R/a_0}}{[(1/3)(\alpha R/a_0)^2 + \alpha R/a_0 + 1]e^{-\alpha R/a_0}} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}. \quad (49)$$

Die Auswertung muß nun numerisch erfolgen, was auf dem PC leicht durchzuführen ist (vgl. Abb. L.7–9).

f) Berechnung der Erwartungswerte $\langle x \rangle$, $\langle p \rangle$, x^2 .

Um x, y, z in prolata elliptischen Koordinaten auszudrücken, gehen wir wie folgt vor:

Aus (18) folgt

$$\frac{R}{2}(\xi + \eta) = r_a, \quad \frac{R}{2}(\xi - \eta) = r_b \quad (50)$$

und daraus wegen (17)

$$\frac{R^2}{4}(\xi \pm \eta)^2 = r^2 + \frac{1}{4}R^2 \mp rR \cos \vartheta. \quad (51)$$

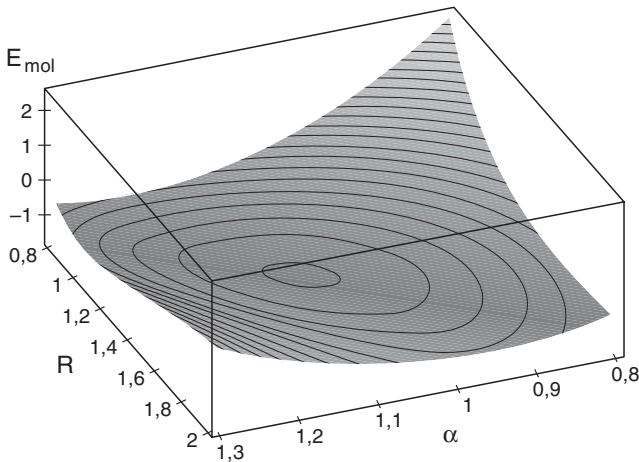


Abb. L.7. E_{mol} (49) als Funktion von α und R (in Einheiten a_0) für den symmetrischen Zustand

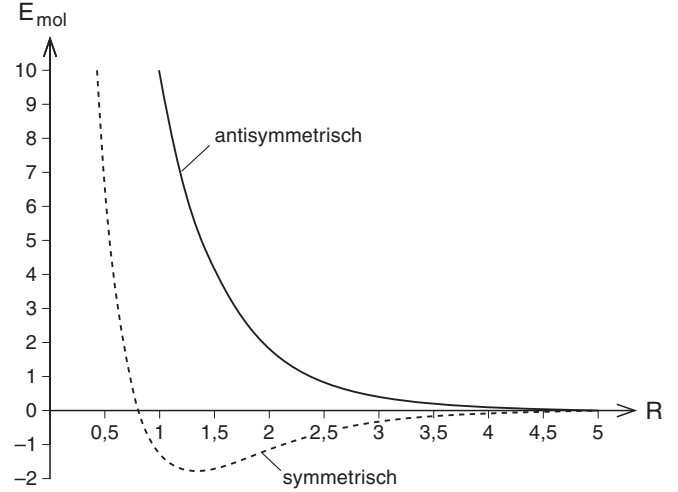


Abb. L.8. E_{mol} (49) für festes $\alpha = 1$ als Funktion von R in Einheiten a_0 für den symmetrischen bzw. antisymmetrischen Zustand

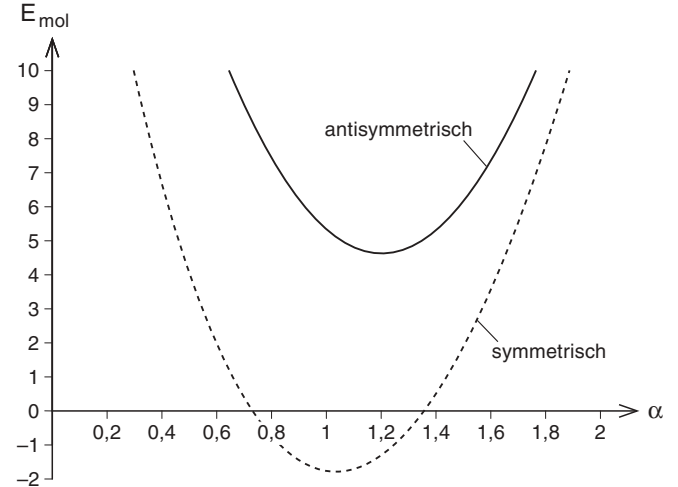


Abb. L.9. E_{mol} (49) für festes $R = 1,36 a_0$ als Funktion von α für den symmetrischen bzw. antisymmetrischen Zustand

Hieraus ergibt sich

$$\frac{R^2}{4} [(\xi + \eta)^2 + (\xi - \eta)^2] = 2r^2 + \frac{1}{2}R^2 \quad (52)$$

sowie

$$\frac{R^2}{4} \underbrace{[(\xi + \eta)^2 - (\xi - \eta)^2]}_{=4\xi\eta} = -2rR \cos \vartheta. \quad (53)$$

Aus (53) folgt

$$-\frac{1}{2}R\xi\eta = r \cos \vartheta = z. \quad (54)$$

Wegen (52) gilt

$$\frac{R^2}{4}(\xi^2 + \eta^2 - 1) = r^2 = (x^2 + y^2 + z^2) \quad (55)$$

und zusätzlich wegen (54)

$$\frac{R^2}{4}(\xi^2 + \eta^2 - \xi^2\eta^2 - 1) = x^2 + y^2 \equiv r^2 \sin^2 \vartheta. \quad (56)$$

Wegen $x = r \cos \vartheta \cos \varphi$, $y = r \cos \vartheta \sin \varphi$ folgt

$$\frac{R}{2}(\xi^2 + \eta^2 - \xi^2\eta^2 - 1)^{1/2} \cos \varphi = x, \quad (57)$$

$$\frac{R}{2} \left(\underbrace{\xi^2 + \eta^2 - \xi^2\eta^2 - 1}_{(\xi^2-1)(1-\eta^2)} \right)^{1/2} \sin \varphi = y. \quad (58)$$

Wir bilden

$$\langle x \rangle = \int dV \mathbf{x} \psi^2. \quad (59)$$

Es können nun die Wellenfunktion $\psi = N(\varphi_a + \varphi_b)$ sowie die Ausdrücke (54, 57, 58) für (x, y, z) sowie der Ausdruck (25) für das Volumenelement dV in (59) eingesetzt werden. Die Auswertung ist wie weiter oben elementar und ergibt für alle Komponenten Null. Dies kann auch direkt aus Symmetriegründen erschlossen werden, z.B. für $\langle x \rangle = \int dV x \psi^2$. Da $\psi(-x, y, z) = \psi(x, y, z)$, ist auch ψ^2 invariant gegenüber $(x, y, z) \rightarrow (-x, y, z)$. Andererseits muß dabei der Wert des Integrals unverändert bleiben, woraus $\langle x \rangle = -\langle x \rangle$ und damit $\langle x \rangle = 0$ folgt. Die gleiche Schlußfolgerung gilt auch für $\langle \partial/\partial x \rangle$, $\langle \partial/\partial y \rangle$, $\langle \partial/\partial z \rangle$, da z.B. bei der Transformation $(x, y, z) \rightarrow (-x, y, z)$ auch $\partial/\partial x \rightarrow -\partial/\partial x$ gilt.

Um ein Maß für die Erstreckung der Wellenfunktion ψ zu erhalten, muß man $\langle x^2 \rangle$, $\langle y^2 \rangle$, $\langle z^2 \rangle$ berechnen. Wir zeigen dies am Beispiel von $\langle z^2 \rangle$, wobei wir sogleich zu prolat elliptischen Koordinaten übergehen. Mit

$$\cosh X \equiv \frac{1}{2}(e^X + e^{-X}) \quad (60)$$

ergibt sich durch Einsetzen der Ausdrücke für z^2 , ψ , dV

$$\begin{aligned} \langle z^2 \rangle &= 2 \frac{\beta^3}{\pi} \left(\frac{R}{2} \right)^5 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d\eta \int_1^\infty d\xi (\xi^2 - \eta^2) \xi^2 \eta^2 \\ &\quad \times [\cosh(\beta R \eta) \pm 1] \exp(-\beta R \xi). \end{aligned} \quad (61)$$

Wegen (60) sind alle Integrationen explizit durchführbar (erst über φ , dann über η , schließlich über ξ). Mit $\beta = \alpha/a_0$ lautet das Resultat

$$\begin{aligned} \langle z^2 \rangle &= \left(\frac{a_0}{\alpha} \right)^2 \\ &\quad \left\{ \left[\frac{1}{30} \left(\frac{\alpha R}{a_0} \right)^4 + \frac{7}{30} \left(\frac{\alpha R}{a_0} \right)^3 + \frac{9}{10} \left(\frac{\alpha R}{a_0} \right)^2 + 2 \frac{\alpha R}{a_0} \right] \right. \\ &\quad \left. \times e^{-\alpha R/a_0} + \frac{1}{2} \frac{\alpha R}{a_0} + 2 \right\}. \end{aligned} \quad (62)$$

 Beispiel für ein Computerprogramm für Maple

```
> Digits:=10;
```

```
      Digits:=10
```

```
> e:=1.602189;
```

```
      e:=1.602189
```

```
> e0:=8.854187*10^(-3);
```

```
      e0:=.008854187000
```

```
> a0:=0.52917706;
```

```
      a0:=.52917706
```

```
> S:=(a,R)->(1/3*(a*R/a0)^2+a*R/a0+1)*exp(-a*R/a0);
```

$$S := (a, R) \rightarrow \left(\frac{1}{3} \frac{a^2 R^2}{a0^2} + \frac{a R}{a0} + 1 \right) e^{\left(-\frac{a R}{a0}\right)}$$

```
> D:=(a,R)->-e/(4*Pi*e0)*a/a0*(1+a*R/a0)*exp(-a*R/a0);
```

$$D := (a, R) \rightarrow -\frac{1}{4} \frac{e a \left(1 + \frac{a R}{a0}\right) e^{\left(-\frac{a R}{a0}\right)}}{\pi e0 a0}$$

```
> C:=(a,R)->e/(4*Pi*e0)*(-1/R+(a/a0+1/R)*exp(-2*a*R/a0));
```

$$C := (a, R) \rightarrow \frac{1}{4} \frac{e \left(-\frac{1}{R} + \left(\frac{a}{a0} + \frac{1}{R}\right) e^{\left(-2\frac{a R}{a0}\right)}\right)}{\pi e0}$$

```
> E0:=(a)->e/(4*Pi*e0)*a/a0*(a/2-1);
```

$$E0 := a \rightarrow \frac{1}{4} \frac{e a \left(\frac{1}{2} a - 1\right)}{\pi e0 a0}$$

```
> Ekk:=(R)->e/(4*Pi*e0)*1/R;
```

$$Ekk := R \rightarrow \frac{1}{4} \frac{e}{\pi e0 R}$$

```
> Ebmol:=(a,R)->E0(a)+(C(a,R)+D(a,R))/(1+S(a,R))+Ekk(R);
```

$$Ebmol := (a, R) \rightarrow E0(a) + \frac{C(a, R) + D(a, R)}{1 + S(a, R)} + Ekk(R)$$

```
> Eamol:=(a,R)->E0(a)+(C(a,R)-D(a,R))/(1-S(a,R))+Ekk(R);
```

$$Eamol := (a, R) \rightarrow E0(a) + \frac{C(a, R) - D(a, R)}{1 - S(a, R)} + Ekk(R)$$

```
> dEb:=(a,R)->Ebmol(a,R)-Ebmol(1,10000);
```

$$dEb := (a, R) \rightarrow Ebmol(a, R) - Ebmol(1, 10000)$$

```
> dEa:=(a,R)->Eamol(a,R)-Eamol(1,10000);
```

$$dEa := (a, R) \rightarrow Eamol(a, R) - Eamol(1, 10000)$$

```
> plot3d(dEb(a,R),a=0.8..1.3,R=0.8..2,grid=[100,100]);
```

```
> plot(dEb(1,R),R=a0..5,-3..10);
```

```
> plot(dEb(a,1.34),a=0.5..2,-3..10);
```

```
> plot(dEa(1.0,R), dEb(1.0,R), R=0..5,-2..10, numpoints=1000,
```

```
> xtickmarks=10,ytickmarks=10);
```

```
> plot(dEa(a,1.35), dEb(a,1.35), a=0..2,-2..10, numpoints=1000,
```

```
> xtickmarks=10,ytickmarks=10);
```

```
> c1:=plot(C(1.0,R), R=0.0..5,-20..30, numpoints=1000,xtickmarks=10,
```

```
> ytickmarks=10, color=red):
```

```
> d1:=plot(D(1.0,R), R=0.0..5,-20..30, numpoints=1000,xtickmarks=10,
```

```
> ytickmarks=10,color=green):
```

```
> ea1:=plot(dEa(1.0,R), R=0.0..5, -20..30, numpoints=1000,xtickmarks=10,
```

```
> ytickmarks=10):
```

```
> eb1:=plot(dEb(1.0,R), R=0.0..5, -20..30, numpoints=1000,xtickmarks=10,
```

```
> ytickmarks=10):
```

```
> plots[display](c1,d1,ea1,eb1);
```

```
> c2:=plot(C(a,1.35), a=0.0..2, -15..20, numpoints=1000,xtickmarks=10,
```

```
> ytickmarks=10,color=red):
```

```
> d2:=plot(D(a,1.35), a=0.0..2, -15..20, numpoints=1000,xtickmarks=10,
```

```
> ytickmarks=10,color=green):
```

```
> ea2:=plot(dEa(a,1.35), a=0.0..2, -15..20, numpoints=1000,xtickmarks=10,
```

```
> ytickmarks=10):
```

```
> eb2:=plot(dEb(a,1.35), a=0.0..2, -15..20, numpoints=1000,xtickmarks=10,
```

```
> ytickmarks=10):
```

```
> plots[display](c2,d2,ea2,eb2);
```

```
> Ebnorm:=(a,R)->(E0(a)+(C(a,R)-D(a,R))/(1+S(a,R)))/(2+2*S(a,R))+Ekk(R);
```

$$Ebnorm := (a, R) \rightarrow \frac{E0(a) + \frac{C(a, R) - D(a, R)}{1 + S(a, R)}}{2 + 2S(a, R)} + Ekk(R)$$

```
> plot(Eanorm(1,R),R=a0..5);
```

```
Warning in iris-plot: empty plot
```

```
> plot3d(dEb(a,R)/(1+S(a,R)),a=0.8..1.3,R=0.8..2,grid=[20,20]);
```

```
> readlib(minimize):
```

```
> minimize(dEb(a,1.3),a);
```

```
Error, (in solve/scalar) integer too large in context
```

```
> Ebind:=(a,R)->(C(a,R)+D(a,R))/(1+S(a,R))+Ekk(R);
```

$$Ebind := (a, R) \rightarrow \frac{C(a, R) + D(a, R)}{1 + S(a, R)} + Ekk(R)$$

```
> plot3d(Ebind(a,R),a=1..5,R=0.5..2,grid=[50,50]);
```

4.4 Behauptung:

$$\frac{\int \Psi^* H \Psi dV_1 \dots dV_n}{\int \Psi^* \Psi dV_1 \dots dV_n} \geq E_0. \quad (1)$$

Es seien von der Schrödinger-Gleichung

$$H\Phi_0 = E_0\Phi_0 \quad (2)$$

E_0 der niedrigste Energiewert, Φ_0 die zugehörige Eigenfunktion und Ψ die Näherung für Φ_0 .

Da H hermitesch ist, können die Eigenfunktionen $\Phi_j, j = 0, 1, \dots$ so gewählt werden, daß sie ein vollständiges normiertes Orthogonalsystem bilden, d.h.

$$\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (3)$$

Jeder Vektor des Zustandsraumes ist somit als Linearkombination der Φ_j darstellbar:

$$\Psi = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \Phi_j. \quad (4)$$

Setzen wir (4) in die linke Seite von (1) ein, so folgt wegen (3)

$$\sum_{j=0}^{\infty} a_j^2 E_j / \sum_{j=0}^{\infty} a_j^2 \quad (5)$$

und wegen $E_j \geq E_0$

$$\sum_{j=0}^{\infty} a_j^2 E_j / \sum_{j=0}^{\infty} a_j^2 \geq E_0 \sum_{j=0}^{\infty} a_j^2 / \sum_{j=0}^{\infty} a_j^2 = E_0, \quad (6)$$

d.h. die Ungleichung (1).

4.5 Der Hamiltonoperator H der Schrödinger-Gleichung

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

laute

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (2)$$

mit

$$H_i \varphi_k^{(i)} = E_k^{(i)} \varphi_k^{(i)} \quad (3)$$

und es gelte

$$[H_i, \varphi_k^{(j)}] = 0, \quad i \neq j. \quad (4)$$

Wir setzen

$$\Psi_{k_1, k_2, \dots, k_N} = \prod_{j=1}^N \varphi_{k_j}^{(j)}, \quad (5)$$

wobei k_1, \dots, k_N eine Auswahl aus den jeweiligen Quantenzahlen von (3) ist, in (1) mit (2) ein und erhalten wegen (4)

$$\sum_{i=1}^N H_i \prod_{j=1}^N \varphi_{k_j}^{(j)} = \sum_{i=1}^N \prod_{j=1}^{i-1} \varphi_{k_j}^{(j)} \cdot \left(H_i \varphi_{k_i}^{(i)} \right) \prod_{j=i+1}^N \varphi_{k_j}^{(j)}, \quad (6)$$

was sich wegen (3) zu

$$\sum_{i=1}^N E_{k_i}^{(i)} \prod_{j=1}^N \varphi_{k_j}^{(j)} = E \Psi \quad (7)$$

mit

$$E = \sum_{i=1}^N E_{k_i}^{(i)} \quad (8)$$

reduziert.

4.6 Gegeben seien

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \Psi_u \quad (1)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \Psi_g; \quad (2)$$

α und β sind Spinwellenfunktionen für Spin \uparrow bzw. Spin \downarrow . Die Argumente 1, 2 beziehen sich auf die Teilchen 1, 2, $\Psi_u(\Psi_g)$ ist die gerade (ungerade) Ortswellenfunktion. Wir benutzen die Pauli-Matrizen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

wobei die Verknüpfung mit dem Spin-Operator lautet:

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}. \quad (4)$$

Für die Komponenten des Gesamtspins gilt

$$S_i = S_{1i} + S_{2i}, \quad i = x, y, z, \quad (5)$$

wobei die Indizes 1, 2 sich auf die beiden Teilchen beziehen. Es gilt

$$\begin{aligned} S^2 &= S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \\ &= S_1^2 + S_2^2 + 2S_{1z}S_{2z} + 2S_{1x}S_{2x} + 2S_{1y}S_{2y}. \end{aligned} \quad (6)$$

Wir definieren wie üblich die Stufenoperatoren

$$S_{1\pm} = S_{1x} \pm iS_{1y}, \quad S_{2\pm} = S_{2x} \pm iS_{2y}, \quad (7)$$

wobei gilt

$$\begin{aligned} S_{1+}\alpha(1) &= 0, & S_{1+}\beta(1) &= \hbar\alpha(1), \\ S_{1-}\alpha(1) &= \hbar\beta(1), & S_{1-}\beta(1) &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

und entsprechend für $S_{2\pm}$. Damit läßt sich (6) in der Form

$$\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+} \quad (9)$$

schreiben. Für die Basisvektoren

$$\alpha(1)\alpha(2), \quad \alpha(1)\beta(2), \quad \beta(1)\alpha(2), \quad \beta(1)\beta(2)$$

folgt unter Benutzung von (8) und (3), d.h.

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1 \quad (10)$$

und wegen (4):

$$\mathbf{S}^2\alpha(1)\alpha(2) = 2\hbar^2\alpha(1)\alpha(2) \quad (11)$$

$$\mathbf{S}^2\alpha(1)\beta(2) = \hbar^2(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \quad (12)$$

$$\mathbf{S}^2\beta(1)\alpha(2) = \hbar^2(\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2)) \quad (13)$$

$$\mathbf{S}^2\beta(1)\beta(2) = 2\hbar^2\beta(1)\beta(2). \quad (14)$$

Gemäß (11) und (12) sind $\alpha(1)\alpha(2)$ und $\beta(1)\beta(2)$ bereits Eigenfunktionen zu \mathbf{S}^2 mit dem Eigenwert $2\hbar^2$. Zur Bestimmung der beiden weiteren Eigenfunktionen addieren bzw. subtrahieren wir die Gleichungen (12, 13) zu bzw. voneinander. Wir erhalten

$$\mathbf{S}^2(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) = 2\hbar^2[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)], \quad (15)$$

d.h. der Spinanteil von (1) ist Eigenfunktion zu \mathbf{S}^2 mit dem Eigenwert $2\hbar^2$. Entsprechend gilt

$$\mathbf{S}^2(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) = 0, \quad (16)$$

d.h. der Spinanteil von (2) ist Eigenfunktion zu \mathbf{S}^2 mit dem Eigenwert 0. Wegen $S_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha$, $S_z\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta$ ergibt sich sofort, daß $\alpha(1)\beta(2) \pm \alpha(2)\beta(1)$ Eigenfunktionen zur z -Komponente des Gesamtspins $S_z = S_{1z} + S_{2z}$ mit dem Eigenwert 0 sind.

4.7 Wir benutzen die Atomorbitale

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}R_{2,0}(r) = a^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/(2a)} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (1)$$

$$\psi_{2,1,1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}R_{2,1}(r) \sin \vartheta e^{i\varphi} \quad (2)$$

$$\psi_{2,1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}R_{2,1}(r) \cos \vartheta \quad (3)$$

$$\psi_{2,1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}R_{2,1}(r) \sin \vartheta e^{-i\varphi} \quad (4)$$

mit

$$R_{2,1}(r) = a^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{r}{2a} e^{-r/(2a)}. \quad (5)$$

Zur Identifizierung mit Wellenfunktionen der p_x, p_y, p_z -Orbitale Superposition der Wellenfunktionen:

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2,1,1} + \psi_{2,1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} R_{2,1} \quad (6)$$

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{i} \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2,1,1} - \psi_{2,1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} R_{2,1}(r) \quad (7)$$

$$\psi_{2p_z} = \psi_{2,1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} R_{2,1}(r). \quad (8)$$

a) Punkte maximaler (Ladungs-)Dichte

Sowohl im Falle der sp -Hybridisierung als auch der tetragonalen sp^3 -Hybridisierung (siehe Teil c der Aufgabe) lassen sich die Wellenfunktionen in der Form

$$\psi = \left[\alpha(1 - \gamma r) + \gamma \sum_{i=1}^3 b_i x_i \right] e^{-\gamma r} \quad (9)$$

schreiben, wobei $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$.

Zur Berechnung des Maximums von $|\psi|^2$ bilden wir:

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial x_j} = \left\{ -\gamma \frac{x_j}{r} + b_j - \gamma \frac{x_j}{r} \left[\alpha(1 - \gamma r) + \gamma \sum_{i=1}^3 b_i x_i \right] \right\} e^{-\gamma r}. \quad (10)$$

Aus der Forderung $\partial |\psi_i|^2 / \partial x_j = 2\psi_i (\partial \psi_i / \partial x_j) = 0$ folgt

$$a(1 - \gamma r) + \gamma \sum_{i=1}^3 b_i x_i = 0 \quad (11)$$

oder

$$x_j = 0 \quad (12)$$

oder

$$x_j \left[1 + a(1 - \gamma r) + \gamma \sum_{i=1}^3 b_i x_i \right] = b_j r. \quad (13)$$

Wir spezialisieren auf die sp -Hybridisierung, wobei

$$\psi_{\pm} = \psi_{2s} \pm \psi_{2p_x} \quad (14)$$

und damit in (9)

$$a = 1, \quad b_1 = \pm 1, \quad b_2 = b_3 = 0, \quad x_i = x, y, z. \quad (15)$$

Damit ergibt sich

$$x(2 - \gamma r \pm \gamma x) = \pm r \quad (16)$$

$$y(2 - \gamma r \pm \gamma x) = 0 \quad (17)$$

$$z(2 - \gamma r \pm \gamma x) = 0. \quad (18)$$

Hieraus folgt für die Maxima der Ladungsdichte

$$y = z = 0, x = \mp \frac{3}{2\gamma}. \quad (19)$$

b) Ladungsschwerpunkte

Da in (9) ψ_{2s} und ψ_{2p_x} normiert und aufeinander orthogonal sind, ist (9) noch mit $1/\sqrt{2}$ zu normieren.

$$\bar{x}_{\pm} = \frac{1}{2} \langle \psi_{\pm} x \psi_{\pm} \rangle, \quad (20)$$

wobei $\langle \dots \rangle$ die Integration über sphärische Polarkoordinaten r, ϑ, φ , d.h.

$$\int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \psi_{\pm} x \psi_{\pm} \quad (21)$$

bedeutet. Die Integrationen sind elementar ausführbar, und es ergibt sich

$$\bar{x}_+ = -\frac{27}{32}\pi a, \quad \bar{y}_+ = 0, \quad \bar{z}_+ = 0 \quad (22)$$

$$\bar{x}_- = \frac{27}{32}\pi a, \quad \bar{y}_+ = 0, \quad \bar{z}_+ = 0. \quad (23)$$

c) Maximale Ladungsdichten bei tetragonaler Hybridisierung (sp^3)

Wir benutzen das Resultat (13) von Teil (a) und erhalten für

$$1) \quad a = 1, b_1 = b_2 = b_3 = 1:$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} [2 - \gamma r + \gamma(x + y + z)] = \begin{pmatrix} r \\ r \\ r \end{pmatrix}. \quad (24)$$

Hieraus folgt sofort $x = y = z$ und dann

$$x = -\frac{2 + \sqrt{3}}{(3 + \sqrt{3})\gamma}. \quad (25)$$

$$2) \quad a = 1, b_1 = 1, b_2 = b_3 = -1: \text{ Wegen (13) gilt}$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} [2 - \gamma r + \gamma(x - y - z)] = \begin{pmatrix} r \\ -r \\ -r \end{pmatrix}. \quad (26)$$

Hieraus folgt $y = z = -x$ und

$$x = -\frac{2 + \sqrt{3}}{(3 + \sqrt{3})\gamma}. \quad (27)$$

3) $a = 1, b_1 = -1, b_2 = 1, b_3 = -1$: Es ergibt sich analog zu 1) und 2)

$$x = \frac{2 + \sqrt{3}}{(3 + \sqrt{3})\gamma}, \quad x = z = -y. \quad (28)$$

$$4) \quad a = 1, b_1 = -1, b_2 = -1, b_3 = 1:$$

$$x = \frac{2 + \sqrt{3}}{(3 + \sqrt{3})\gamma}, \quad x = y = -z. \quad (29)$$

Bezeichnen wir x in (28) mit x_0 , so lauten die vier Koordinaten der Maxima der (Ladungs-)Dichten:

$$x_0(-1, -1, -1); \quad x_0(-1, 1, 1); \quad x_0(1, -1, 1); \quad x_0(1, 1, -1), \quad (30)$$

was die Ecken eines Tetraeders mit der Kantenlänge $x_0 2\sqrt{2}$ sind.

d) Mit den Wellenfunktionen (1–8) lassen sich sofort die Überlagerungen der Hybridisierung bilden. In sphärischen Polarkoordinaten sind die Integrationen elementar ausführbar und ergeben die Orthogonalität der Wellenfunktionen.

Kapitel 5

5.1 Elektronenstruktur von Polyenen (Abb. L.10)

Modell für π -Elektronen: Bewegung in einem Quantendraht. Bewegungsgleichung:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + (E - V_{ab})\varphi(x) = 0. \quad (1)$$

a) Randbedingung für einfache Verknüpfung (Abb. L.11 oben):

$$\varphi_{ba}(a) = \varphi_{ab'}(a), \quad (2)$$

$$\varphi'_{ba}(a) = \varphi'_{ab'}(a). \quad (3)$$

b) Randbedingung am Molekülende (Abb. L.11 unten): π -Elektron kann sich auch mit einer gewissen Wahrschein-

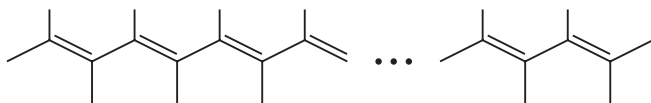
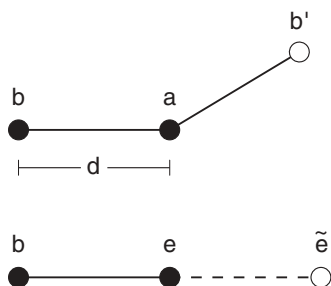
Abb. L.10. Das π -Elektronensystem der Polyene

Abb. L.11.

lichkeit hinter dem letzten Atom e aufhalten. (\tilde{e} fiktives Atom, bei dem φ auf Null abklingen kann).

$$\varphi_{be}(e) = \varphi_{e\tilde{e}}(e), \quad (4)$$

$$\varphi_{e\tilde{e}}(\tilde{e}) = 0, \quad (5)$$

$$\varphi'_{be}(e) = \varphi'_{e\tilde{e}}(e). \quad (6)$$

c) Butadien Molekül:

$$H_{\text{eff}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad \text{mit} \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq 5d \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}. \quad (7)$$

$$H_{\text{eff}}\varphi(x) = E \quad (8)$$

$$\text{mit } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (9)$$

$$k = n \frac{\pi}{5d}. \quad (10)$$

$$\varphi(x) = \sqrt{\frac{2}{5d}} \sin kx \quad \text{mit } 0 \leq x \leq 5d. \quad (11)$$

5.2 Die vollständige Lösung findet sich in Kap. 6.

Kapitel 6

6.1 a) Symmetrie-Operationen:

- 1) Dreieck
Drehung um Schwerpunkt um 120° , 240° ($\hat{=} -120^\circ$).
Spiegelung an jeweiliger Geraden durch Schwerpunkt und einer Ecke.
- 2) Quadrat
Drehung um Schwerpunkt um 90° , 180° , 270° bzw. in umgekehrter Richtung.
Spiegelung an einer Diagonale (2)
Spiegelung an Gerade durch Schwerpunkt und Mittelpunkt einer Kante (2).
- 3) Drei kollineare äquidistante Punkte.
Spiegelung am mittleren Punkt.

Orientierungen, wo die Zahl der Symmetrie-Operationen maximal ist: Quadrat und Gerade: (Abb. L.12) (Abb. L.13)

Quadrat und Dreieck: (Abb. L.14) (Abb. L.15)

b) Wenn wir zwei Symmetrie-Operationen hintereinander ausführen, so ergibt sich wieder eine Symmetrie-Operation, wie man anhand aller möglichen Verknüpfungen zeigen kann. Das Inverse einer Symmetrie-Operation ist offensichtlich wieder eine Symmetrie-Operation. Man überzeugt sich direkt von der Gültigkeit des assoziativen Gesetzes, indem man erst $A \cdot B$ und dann $(A \cdot B) \cdot C$ bildet, bzw. erst $B \cdot C$ und dann $A \cdot (B \cdot C)$ und sich von $(A \cdot B) \cdot C = A(B \cdot C)$ überzeugt, wobei A, B, C Symmetrie-Operationen sind. Es genügt, sich an Beispielen zu überzeugen.

Systematisch, einfach und elegant läßt sich der Gruppen-Nachweis führen, indem man sich überlegt, daß jede Symmetrie-Operation durch eine Permutation der Eckpunkte dargestellt werden kann und die Permutationen eine Gruppe bilden.

c) Wechselwirkungspotentiale

Zu Abb. L.12: Die jeweiligen Abstände sind:

$$d_1^{(1)} \equiv r_{12} = a, \quad d_2^{(1)} \equiv r_{24} = \sqrt{2}a, \quad d_3^{(1)} \equiv r_{56} = b,$$

$$d_4^{(1)} \equiv r_{57} = 2b, \quad d_5^{(1)} \equiv r_{16} = \frac{a}{\sqrt{2}},$$

$$d_6^{(1)} \equiv r_{45} = \sqrt{a^2 - 2ab + 2b^2},$$

$$d_7^{(1)} \equiv r_{15} = \sqrt{a^2 + 2ab + 2b^2}.$$

Schreiben wir $V(d_k) = V(k)$, $k = 1, 2, \dots, 7$, so erhalten wir unter Berücksichtigung der Symmetrien

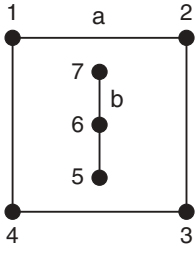


Abb. L.12

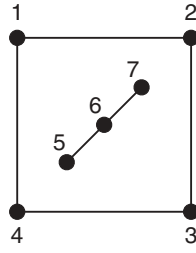


Abb. L.13

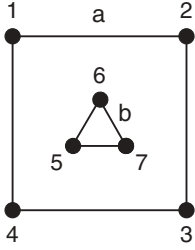


Abb. L.14

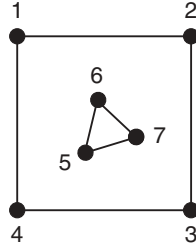


Abb. L.15

Abb. L.12. Gerade in Viereck. Fall 1

Abb. L.13. Gerade in Viereck. Fall 2

Abb. L.14. Dreieck in Viereck. Fall 3

Abb. L.15. Dreieck in Viereck. Fall 4

$$V^{(1)} = 4V(1) + 2V(2) + 2V(3) + V(4) + 4V(5) \\ + 4V(6) + 4V(7).$$

Im Falle $V = r^2$ reduziert sich dies auf

$$V^{(1)} = 14(a^2 + b^2).$$

Zu Abb. L.13:

$$d_1^{(2)} \equiv r_{12} = a, d_2^{(2)} \equiv r_{24} = \sqrt{2}a, d_3^{(2)} \equiv r_{56} = b,$$

$$d_4^{(2)} \equiv r_{57} = 2b, d_5^{(2)} \equiv r_{16} = \frac{a}{\sqrt{2}}, d_6^{(2)} \equiv r_{45} = \left| b - \frac{a}{\sqrt{2}} \right|,$$

$$d_7^{(2)} \equiv r_{25} = b + \frac{a}{\sqrt{2}}, d_8^{(2)} \equiv r_{17} = \sqrt{\frac{a^2 + 2b^2}{2}}.$$

$$V^{(2)} = 4V(1) + 2V(2) + 2V(3) + V(4) + 4V(5) \\ + 2V(6) + 2V(7) + 4V(8).$$

Im Falle $V = r^2$ reduziert sich dies auf

$$V^{(2)} = 14(a^2 + b^2).$$

Zu Abb. L.14:

$$d_1^{(3)} \equiv r_{12} = a, d_2^{(3)} \equiv r_{24} = \sqrt{2}a, d_3^{(3)} \equiv r_{56} = b,$$

$$d_4^{(3)} \equiv r_{45} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{3a^2 - (3 + \sqrt{3})ab + 2b^2},$$

$$d_5^{(3)} \equiv r_{46} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{3a^2 + 2\sqrt{3}ab + 2b^2},$$

$$d_6^{(3)} \equiv r_{47} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{3a^2 + (3 - \sqrt{3})ab + 2b^2},$$

$$d_7^{(3)} \equiv r_{16} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{3a^2 - 2\sqrt{3}ab + 2b^2},$$

$$d_8^{(3)} \equiv r_{15} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{3a^2 - (3 - \sqrt{3})ab + 2b^2},$$

$$d_9^{(3)} \equiv r_{17} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{3a^2 + (3 + \sqrt{3})ab + 2b^2}.$$

$$V^{(3)} = 4V(1) + 2V(2) + 3V(3) + 2V(4) + 2V(5) \\ + 2V(6) + 2V(7) + 2V(8) + 2V(9).$$

Im Falle $V = r^2$ reduziert sich dies auf

$$V^{(3)} = 14\left(a^2 + \frac{b^2}{2}\right).$$

Zu Abb. L.15:

$$d_1^{(4)} \equiv r_{12} = a, d_2^{(4)} \equiv r_{24} = \sqrt{2}a, d_3^{(4)} \equiv r_{56} = b, d_4^{(4)} \\ \equiv r_{45} = \left| \frac{b}{\sqrt{3}} - \frac{a}{\sqrt{2}} \right|,$$

$$d_5^{(4)} \equiv r_{46} = \sqrt{\frac{a^2}{2} + \frac{ab}{\sqrt{12}} \left(\sqrt{2 + \sqrt{3}} - \sqrt{2 - \sqrt{3}} \right) - \frac{b^2}{3}},$$

$$d_6^{(4)} \equiv r_{25} = \frac{b}{\sqrt{3}} + \frac{a}{\sqrt{2}},$$

$$d_7^{(4)} \equiv r_{26} = \sqrt{\frac{a^2}{2} + \frac{ab}{\sqrt{12}} \left(\sqrt{2 - \sqrt{3}} - \sqrt{2 + \sqrt{3}} \right) - \frac{b^2}{3}},$$

$$d_8^{(4)} \equiv r_{15} = \sqrt{\frac{a^2}{2} - \frac{b^2}{3}},$$

$$d_9^{(4)} \equiv r_{16} = \sqrt{\frac{a^2}{2} - \frac{ab}{\sqrt{12}} \left(\sqrt{2 - \sqrt{3}} + \sqrt{2 + \sqrt{3}} \right) - \frac{b^2}{3}},$$

$$d_{10}^{(4)} \equiv r_{17} = \sqrt{\frac{a^2}{2} + \frac{ab}{\sqrt{12}} \left(\sqrt{2 - \sqrt{3}} + \sqrt{2 + \sqrt{3}} \right) - \frac{b^2}{3}}.$$

$$V^{(4)} = 4V(1) + 2V(2) + 3V(3) + V(4) + 2V(5) \\ + V(6) + 2V(7) + 2V(8) + 2V(9) + 2V(10).$$

Im Fall $V = r^2$ reduziert sich dies auf

$$V^{(4)} = 14 \left(a^2 + \frac{b^2}{2} \right).$$

d) Numerische Resultate finden sich in Abb. L.16–L.19. Aus ihnen kann z.B. abgelesen werden, ob sich in der „Vierecks Umgebung“ das Dreieck zu einer Geraden strecken kann.

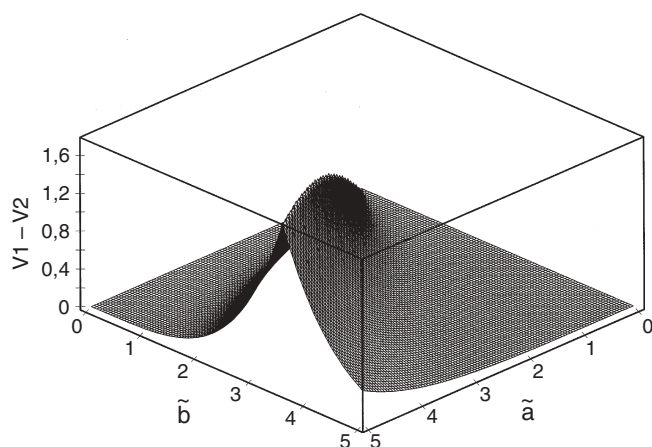


Abb. L.16. Potential-Differenz $V1 - V2$, wobei $V1 = V^{(1)}$ mit $V(r) = 1 - e^{(-r)}$

6.2 Orthogonalitäts-Eigenschaften von Gruppencharakteren

Wenn die Gruppe g endlich ist, dann ist jede Darstellung $R \rightarrow U(R)$ äquivalent zu einer unitären, wobei also $U(R)$ eine unitäre Matrix ist.

Beweis: Man nehme irgendeine positiv definite Hermiteische Form, z.B. die Einheitsform, unterwerfe sie allen Transformationen $U(R)$ und summiere über R . Wir erhalten so eine positiv definite Hermiteische Form H , die unter jeder solcher Transformation $U(R)$ invariant ist. Nun wähle man das Koordinatensystem derart, daß H die Einheitsform annimmt. Dann ist $U(R)$, ausgedrückt in diesen Koordinaten, unitär.

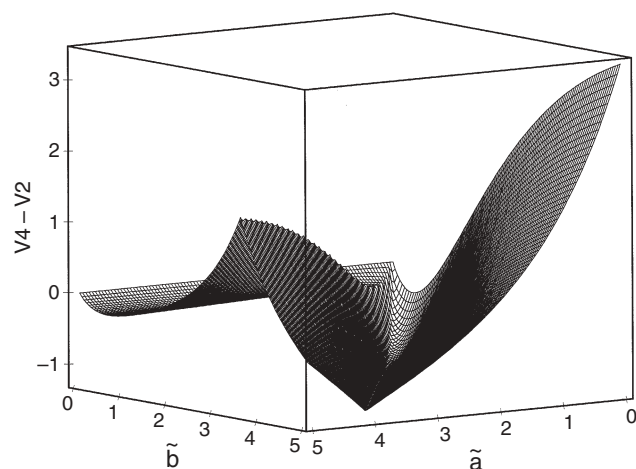


Abb. L.18. Potential-Differenz $V4 - V2$

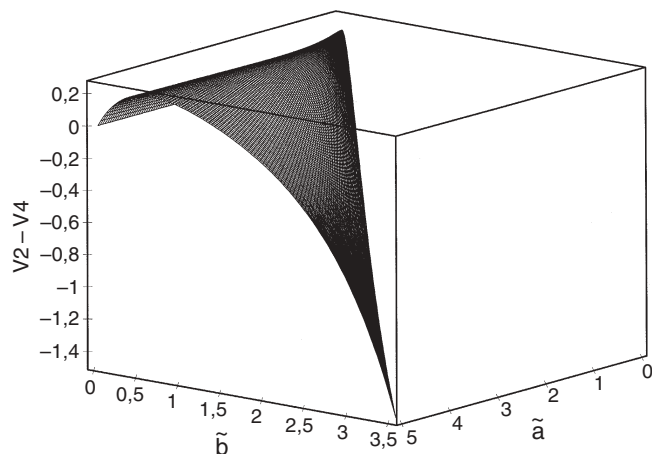


Abb. L.17. Potential-Differenz $V2 - V4$

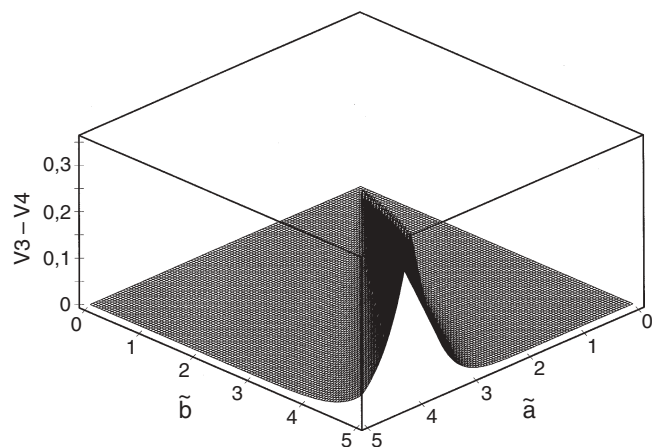


Abb. L.19. Potential-Differenz $V3 - V4$

Die gleiche Methode der Summation über die Elemente der Gruppe liegt den nun zu besprechenden Orthogonalitätsrelationen zugrunde.

Seien

$$R \rightarrow U(R) \quad g\text{-dimensional}, \quad (1)$$

$$R \rightarrow V(R) \quad g'\text{-dimensional} \quad (2)$$

zwei inäquivalente, irreduzible Darstellungen der endlichen Gruppe G . Wir drücken die Matrizen U, V durch ihre Elemente aus:

$$U(R) = (u_{ik}(R)), \quad (3)$$

$$V(R) = (v_{lm}(R)) \quad (4)$$

und schreiben

$$V^{-1}(R) = (\hat{v}_{lm}(R)). \quad (5)$$

Sei A eine beliebige Matrix mit g Zeilen und g' Spalten. Wir bilden

$$\sum_R U(R) A V^{-1}(R) = B, \quad (6)$$

wobei über alle Elemente R der Gruppe summiert wird. Dann bleibt B unter der folgenden Transformation unverändert:

$$U(R_0) B V^{-1}(R_0) = B, \quad (7)$$

wobei R_0 ein beliebiges Element der Gruppe ist.

Für eine unitäre Darstellung gilt bekanntlich

$$\hat{v}_{lm} = v_{ml}^*. \quad (8)$$

Beweis:

$$U(R_0) U(R) = U(RR_0), \quad (9)$$

$$V^{-1}(R) V^{-1}(R_0) = V^{-1}(RR_0) \quad (10)$$

wegen der Eigenschaften der Darstellungen. Läuft die Summe in (6) über alle Elemente R , so tut dies auch $R' = RR_0, R_0$ fest. Aus I des allgemeinen Theorems folgt, daß die Matrix $B = 0$, d.h.

$$\sum_R \sum_{kl} u_{ik}(R) a_{kl} \hat{v}_{lm}(R) = 0. \quad (11)$$

Da a_{kl} beliebig sind, ergeben sich die $g^2 \cdot g'^2$ Gleichungen

$$\sum_R u_{ik}(R) \hat{v}_{lm}(R) = 0 \quad (12)$$

oder bei unitären Transformationen

$$\sum_R u_{ik}(R) v_{ml}^*(R) = 0. \quad (13)$$

Benutzen wir nur eine irreduzible Darstellung $R \rightarrow U(R)$, so finden wir in der gleichen Weise wie eben

$$U(R) A U^{-1}(R) = B, \quad (14)$$

d.h.

$$U(R) B = B U(R). \quad (15)$$

Gemäß dem Theorem muß B ein Vielfaches der Einheitsmatrix sein, d.h.

$$\sum_R \sum_{kl} u_{ik}(R) a_{kl} \hat{u}_{lm}(R) = \alpha \delta_{im}, \quad (16)$$

wobei die Zahl α noch von der Matrix A abhängt. Wir setzen in der Matrix A alle Elemente bis auf eines gleich Null und zwar $a_{kl} = 1$ für ein *bestimmtes* Paar k, l . Dann folgt

$$\sum_R u_{ik}(R) \hat{u}_{lm}(R) = \alpha_{kl} \delta_{im}. \quad (17)$$

Da $(\hat{u}_{lm}(R))$ die zu $(u_{lm}(R))$ inverse Matrix ist, gilt

$$\sum_{R,m} \hat{u}_{lm}(R) u_{mk}(R) = \delta_{lk}. \quad (18)$$

Wir setzen in (17) $m = i$ und summieren über $m = 1, 2, \dots, g$ und erhalten dann jeweils für die linke Seite von (17)

$$\sum_R \sum_m u_{mk}(R) \hat{u}_{lm}(R) \quad (19)$$

und wegen (18)

$$\sum_R \delta_{lk} \quad (20)$$

und, da die Gruppe h Elemente hat, schließlich

$$h \delta_{lk}. \quad (21)$$

Setzen wir in (17) $i = m$ und summieren wir über die rechte Seite mit $m = 1, 2, \dots, g$ auf, so erhalten wir

$$g \alpha_{kl}. \quad (22)$$

Durch Vergleich der Endresultate beider Seiten erhalten wir also

$$h \delta_{ij} = g \alpha_{kl}, \quad (23)$$

wobei also α_{kl} durch die Ordnung der Gruppe h und die Dimension g der Darstellungsmatrix bestimmt ist. Wir erhalten so das erste Hauptresultat:

$$\frac{1}{h} \sum_R u_{ik}(R) \hat{u}_{lm}(R) = \begin{cases} \frac{1}{g} & \text{für } i = m, k = l \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (24)$$

für jede irreduzible Darstellung $R \rightarrow U(R)$ und

$$\frac{1}{h} \sum_R u_{ik}(R) \hat{v}_{lm}(R) = 0 \quad (25)$$

für zwei beliebige irreduzible Darstellungen $R \rightarrow U(R), R \rightarrow V(R)$. Um die fundamentalen *Orthogonalitätsrelationen* der Gruppencharaktere zu erhalten, setzen wir $i = k$ und $l = m$ und summieren über i bzw. l auf. Wir setzen

$$\sum_i u_{ii}(R) = \chi(R) \quad (26)$$

und

$$\sum_l \hat{u}_{ll}(R) = \hat{\chi}(R) \quad (27)$$

bzw.

$$\sum_l \hat{v}_{ll}(R) = \hat{\chi}'(R) \quad (28)$$

und erhalten

$$\frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \hat{\chi}(R) = 1. \quad (29)$$

Für irgendzwei inäquivalente irreduzible Darstellungen gilt entsprechend

$$\frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \hat{\chi}'(R) = 0. \quad (30)$$

Den Ausdrücken $\hat{\chi}(R)$ bzw. $\hat{\chi}'(R)$ kann noch eine andere Form gegeben werden. Sind die Darstellungsmatrizen unitär, so gilt $\hat{u}_{lm} = v_{ml}^*$ und es folgt $\hat{\chi} = \chi^*$, wobei der Stern die konjugiert komplexe Größe bezeichnet. Ferner gilt $U^{-1}(R) = U(R^{-1})$ und damit

$$\hat{u}_{lm}(R) = u_{lm}(R^{-1}). \quad (31)$$

Somit folgt auch

$$\hat{\chi}(R) = \chi(R^{-1}). \quad (32)$$

Unterscheiden wir die irreduziblen Darstellungen durch Indizes i, j , so können wir die Gl. (29), (30) zu einer einzigen Orthogonalitätsrelation zusammenfassen, wobei wir entweder wegen (32) allgemein

$$\frac{1}{h} \sum_R \chi_j(R^{-1}) \chi_i(R) = \delta_{ij} \quad (33)$$

oder bei unitären Darstellungen

$$\frac{1}{h} \sum_R \chi_j^*(R) \chi_i(R) = \delta_{ij} \quad (34)$$

schreiben können.

6.3 Wir wenden $P_k = \sum_m |km\rangle\langle km|$ auf $|v\rangle = \sum_{ln} c_{ln} |ln\rangle$ an. Wegen der Orthogonalitätsrelation (37) der Aufgabe 6.4 ergibt sich sofort

$$P_k |v\rangle = \sum_n c_{kn} |kn\rangle.$$

6.4 Wir zeigen, daß

$$P_j = \frac{1}{h} \sum_R \hat{\chi}_j(R) R \quad (35)$$

ein Projektionsoperator ist, der den Raum der Basisvektoren der Darstellung auf den Unterraum der irreduziblen Darstellung j mit dem Charakter χ_j projiziert. Unter Benutzung der Dirac'schen bra- und ket-Bezeichnungsweise bezeichnen wir die Basisvektoren mit

$$|k, m\rangle, \quad (36)$$

wobei sich k auf den Unterraum der irreduziblen Darstellung k bezieht, und m auf den betreffenden Vektor aus diesem Raum. k unterscheidet also die Kästchen von Abb. 6.14. Wir behandeln zuerst den Fall, daß alle Kästchen zu voneinander verschiedenen irreduziblen Darstellungen gehören. Wir betrachten unitäre Darstellungen und dürfen daher die Orthonormierung

$$\langle k, m | l, n \rangle = \delta_{kl} \delta_{mn} \quad (37)$$

und die Darstellung der Identität I in Form von

$$I = \sum_{k,m} |k, m\rangle\langle k, m| \quad (38)$$

voraussetzen. Wir schieben nun I (38) in (35) vor und hinter R ein und erhalten

$$\frac{1}{h} \sum_R \hat{\chi}_j(R) \sum_{k,m} |k, m\rangle\langle k, m| R \sum_{l,n} |l, n\rangle\langle l, n|. \quad (39)$$

In Erinnerung an den bra- und ket-Formalismus erhalten wir in (39) das Matricelement

$$\langle k, m | R | l, n \rangle = \delta_{kl} u_{m,n}^k(R), \quad (40)$$

wobei das Kroneckersymbol δ_{kl} von den Nullen außerhalb der Kästchen in Abb. 6.14 herrührt. Unter Benutzung der Definition des Gruppencharakters $\hat{\chi}_j(R)$ schreiben wir

$$\hat{\chi}_j(R) = \sum_{\mu\nu} \delta_{\mu\nu} \hat{u}_{\mu\nu}^j(R). \quad (41)$$

Unter Benutzung von (40) und (41) läßt sich (39) in die Form

$$\sum_{\mu\nu} \sum_{k,m,n} \delta_{\mu\nu} \left\{ \frac{1}{h} \sum_R \hat{u}_{\mu\nu}^j(R) u_{m,n}^k \right\} |k, m\rangle \langle k, n| \quad (42)$$

bringen. Gemäß (24) und (25) (mit $u \rightarrow u^j, v \rightarrow u^k$) reduziert sich die Klammer in (42) auf

$$\frac{1}{g} \delta_{\mu n} \delta_{\nu m} \delta_{jk}. \quad (43)$$

Durch Benutzung der Kronecker- δ 's, erhalten wir sukzessive

$$\sum_{\mu\nu} \delta_{\mu\nu} \sum_{m,n} \frac{1}{g} \delta_{\mu n} \delta_{\nu m} |j, m\rangle \langle j, n|, \quad (44)$$

$$\sum_{\mu} \sum_{m,n} \frac{1}{g} \delta_{\mu n} \delta_{\mu m} |j, m\rangle \langle j, n|, \quad (45)$$

$$\sum_{\mu} \sum_n \frac{1}{g} \delta_{\mu n} |j, \mu\rangle \langle j, n| \quad (46)$$

und damit abschließend für (35)

$$P_j = \frac{1}{g} \sum_n |j, n\rangle \langle j, n| = \frac{1}{g} J_j. \quad (47)$$

Wegen (37) ist P_j offensichtlich ein Projektionsoperator auf dem Unterraum j . Hierbei wird $\hat{\chi}_j(R)$ verwendet, das für äquivalente Darstellungen das gleiche ist. Treten bei der Darstellung einer Gruppe mehrere solche Darstellungen auf, so projiziert P_j auf die *Summe* der entsprechenden Unterräume, d.h. die Definition (35) führt jetzt zu

$$P_j = \frac{1}{g} \sum_{j,n} |j, n\rangle \langle n, j|, \quad (48)$$

wobei die Summe j nur über die miteinander äquivalenten Darstellungen läuft. Das Wichtige an (48) ist, daß hierbei Teilräume mit einem bestimmten, gleichen Symmetrieverhalten ausgesondert werden.

Unser obiger Beweis ist insofern auch interessant, als wir die explizite Form von $|j, n\rangle, |k, m\rangle$ gar nicht zu kennen oder bestimmen brauchen; es gehen lediglich allgemeine Eigenschaften ein.

6.5 Das Resultat findet sich im Text von Kap. 6.

Kapitel 7

7.1 a) Die Lösungen der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung seien bekannt:

$$H(j) \chi_k(j) = E_k \chi_k(j), \quad (1)$$

wobei wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit die Quantenzahlen gemäß $k = 1, 2, \dots$ durchnummerieren können. Da nur N Teilchen vorhanden sind, genügt es, k bis N laufen zu lassen. Die Determinante $\det(\chi)$ ist definiert als

$$\det(\chi) = \sum_{P(k)} (-1)^P \chi_{k_1}(1) \chi_{k_2}(2) \dots \chi_{k_N}(N), \quad (2)$$

wobei die Summe über alle Permutationen k_1, k_2, \dots, k_N von $1, 2, \dots, N$ läuft. Für eine gerade Permutation ist $(-1)^P = 1$, andernfalls -1 . Vertauschung von zwei Indizes (Quantenzahlen oder Teilchenindex) ändert das Vorzeichen von (2), sodaß das Pauli-Prinzip erfüllt ist. Jeder Summand

$$\Psi_k = \prod_{l=1}^N \chi_{k_l}(l) \quad (3)$$

aus (2) erfüllt

$$\sum_{j=1}^N H(j) \Psi_k = E \Psi_k \quad \text{mit} \quad E = \sum_{k=1}^N E_k, \quad (4)$$

da

$$\sum_{j=1}^N H(j) \prod_{l=1}^N \chi_{k_l}(l) = \sum_{j=1}^N \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq j}}^N \chi_{k_l}(l) H(j) \chi_{k_j}(j) \quad (5)$$

und wegen (1)

$$\sum_{j=1}^N \prod_{l=1}^N \chi_{k_l}(l) E_{k_j} = E \Psi_k. \quad (6)$$

b) Einsetzen von (2) und $\Omega = V(l, m)$ in

$$\overline{\Omega} = \frac{1}{N!} \left\langle \int \det(\chi^*) V(l, m) \det(\chi) dV_1 \dots dV_N \right\rangle \quad (7)$$

ergibt

$$\overline{\Omega} = \frac{1}{N!} \times \left\langle \int \sum_{P(k)} \sum_{P'(k')} (-1)^{P+P'} \prod_{j,j'} \chi_{k_j}^*(j) V(l, m) \chi_{k'_j}(j') dV_1 \dots dV_N \right\rangle. \quad (8)$$

Wegen

$$\left\langle \int \chi_j^* \chi_k dV \right\rangle = \delta_{jk} \quad (9)$$

müssen die Permutationen $P(k), P'(k')$ in (8) übereinstimmen bis auf die Faktoren, in denen j, j' mit l, m übereinstimmt, d.h. wo gilt

$$k'_l = k_l \quad \text{und} \quad k'_m = k_m \quad (10)$$

oder

$$k'_l = k_m \quad \text{und} \quad k'_m = k_l. \quad (11)$$

Für (10) sind die Permutationen $P(k), P'(k')$ gleich und $(-1)^{P+P'} = 1$, für (11) unterscheiden sie sich um eine ungerade Permutation und $(-1)^{P+P'} = -1$. Damit ergibt sich

$$\overline{V(l, m)} = \frac{1}{N!} (N-2)! \left[\sum_{k, k'} (V_{kk', kk'} - V_{kk', k'k}) \right] \quad (12)$$

mit

$$V_{ij, kl} = \left\langle \int \int \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) V(1, 2) \chi_k(1) \chi_l(2) dV_1 dV_2 \right\rangle. \quad (13)$$

Der Faktor $(N-2)!$ rührt von der Zahl der in (8) noch möglichen Permutationen her. Man beachte, daß die Indizierung der Variablen unter dem Integral keine Rolle spielt. Aus diesem Grunde muß für

$$\Omega = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l, m \\ l \neq m}} V(l, m) \quad (14)$$

nur noch abgezählt werden

$$\overline{\Omega} = \frac{1}{2} N(N-1) \overline{V(l, m)} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, k' \\ k \neq k'}} (V_{kk', kk'} - V_{kk', k'k}). \quad (15)$$

In analoger, aber noch einfacherer Weise ergibt sich der Erwartungswert von $\Omega = \sum_j W(j)$, wobei $W(j)$ ein Einteilchen-Operator ist, zu

$$\overline{\Omega} = \sum_k W_{kk}, \quad (16)$$

wobei

$$W_{kk} = \left\langle \int \chi_k^*(1) W(1) \chi_k(1) dV_1 \right\rangle. \quad (17)$$

7.2 Es gilt

$$\overline{E} = \left\langle \int \Psi^* H \Psi dV_1 \dots dV_N \right\rangle \quad (18)$$

mit

$$H = \sum_j H(j) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l, m \\ l \neq m}} V(l, m). \quad (19)$$

Gemäß Aufgabe 7.1 gilt

$$\overline{E} = \sum_k H_{kk} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, k' \\ k \neq k'}} (V_{kk', kk'} - V_{kk', k'k}) \quad (20)$$

mit

$$H_{kk} = \left\langle \int \chi_k^* H \chi_k dV \right\rangle, \quad (21)$$

sowie der Definition (13).

Wir zerlegen die Wellenfunktion χ_k in den Ortsanteil ψ_q und den Spinanteil s_m

$$\chi_k = \psi_q \cdot s_m \quad (22)$$

mit

$$\langle s_m s_{m'} \rangle = \delta_{mm'}. \quad (23)$$

Wegen abgeschlossener Schale gibt es genauso viele \uparrow - wie \downarrow -Elektronen, so daß $\sum_k \rightarrow 2 \sum_q$, aber im Falle $V_{kk', k'k}$ müssen die Spins von k und k' übereinstimmen:

$$\overline{E} = 2 \sum_q H_{q, q} + \sum_{\substack{q, q' \\ q \neq q'}} (2V_{qq', qq'} - V_{qq', q'q}), \quad (24)$$

wobei

$$V_{q_1 q_2, q_3 q_4} = \int \psi_{q_1}^*(1) \psi_{q_2}^*(2) V(1, 2) \psi_{q_3}(1) \psi_{q_4}(2) dV_1 dV_2. \quad (25)$$

Wir variieren \overline{E} (18) unter den Nebenbedingungen

$$\int |\psi_q|^2 dV = 1 \quad (26)$$

mit Hilfe der Lagrange-Parameter $2\varepsilon_q$ nach ψ_q^* :

$$\delta_{\psi_q^*} \left(\overline{E} - \sum_q 2\varepsilon_q \int |\psi_q|^2 dV \right) \stackrel{!}{=} 0. \quad (27)$$

Für die einzelnen Glieder in (27) mit (24) ergibt sich:

$$\text{A) } \delta_{\psi_q^*(1)} \left[2 \sum_{q'} \int \psi_{q'}^*(1) H(1) \psi_{q'}(1) dV_1 \right] = 2H(1) \psi_q(1), \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \text{B) } \delta_{\psi_q^*(1)} & \left[2 \sum_{\substack{q', q'' \\ q' \neq q''}} \iint \psi_{q'}^*(1) \psi_{q''}^*(2) V(1, 2) \psi_{q'}(1) \psi_{q''}(2) dV_1 dV_2 \right] \\ & = 4 \sum_{\substack{q' \\ q' \neq q}} \int dV_2 |\psi_{q'}(2)|^2 V(1, 2) \psi_q(1) \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \text{C)} \delta \psi_q^*(1) & \left[- \sum_{\substack{q' q'' \\ q' \neq q''}} \int \int \psi_{q'}^*(1) \psi_{q''}^*(2) V(1, 2) \psi_{q'}(1) \psi_{q''}(2) dV_1 dV_2 \right] \\ & = -2 \sum_{\substack{q' \\ q' \neq q}} \left[\int dV_2 \psi_{q'}^*(2) \psi_q(2) V(1, 2) \right] \psi_{q'}(1) \quad (30) \end{aligned}$$

$$\text{D)} \delta \psi_q^*(1) \left(-2 \sum_{q'} \varepsilon_{q'} \int |\psi_{q'}|^2 dV \right) = -2 \varepsilon_q \psi_q(1). \quad (31)$$

Die Hartree-Fock-Gleichungen ergeben sich aus

$$\frac{1}{2}(A + B + C + D) = 0. \quad (32)$$

Iterative Lösung mit den Schritten i bedeutet, daß wir (32) in der Form

$$\begin{aligned} (H - \varepsilon_q) \psi_q^{i+1}(1) + 2 \left[\sum_{q' \neq q} \int |\psi_{q'}^i(2)|^2 V(1, 2) dV_2 \right] \psi_q^{i+1}(1) \\ - \sum_{q' \neq q} \left[\int \psi_{q'}^{i*}(2) \psi_q^i(2) V(1, 2) dV_2 \right] \psi_q^{i+1}(1) = 0. \quad (33) \end{aligned}$$

schreiben. Führt der $(i+1)$ -Schritt wieder zu ψ_q^i , so ist offensichtlich (33) für $\psi_q^{i+1} = \psi_q^i = \psi$ erfüllt.

7.3 Wir erhalten ${}_{-1}^3 \Psi_m^n$ mit Hilfe von

$$a_{n\downarrow}^+ a_{m\uparrow} \Psi, \quad n \neq m, k. \quad (1)$$

Damit ergibt sich

$${}_{-1}^3 \Psi_m^n = \prod_{k=1}^g a_{k\uparrow}^+ a_{k\downarrow}^+ \cdot a_{n\downarrow}^+ a_{m\downarrow}^+ \Phi_0. \quad (2)$$

Um den Spinerhöhungsoperator

$$S_+ = \sum_j a_{j\uparrow}^+ a_{j\downarrow} \quad (3)$$

anzuwenden, beachten wir, daß gilt

$$a_{j\uparrow}^+ a_{j\downarrow} a_{k\uparrow}^+ a_{k\downarrow}^+ = a_{k\uparrow}^+ a_{k\downarrow}^+ a_{j\uparrow}^+ a_{j\downarrow} \quad \text{für } k \neq j \quad (4)$$

und

$$a_{k\uparrow}^+ a_{k\downarrow} a_{k\uparrow}^+ a_{k\downarrow}^+ = -a_{k\uparrow}^+ a_{k\uparrow}^+ a_{k\downarrow} a_{k\downarrow}^+ = 0, \quad (5)$$

sowie

$$\begin{aligned} a_{j\uparrow}^+ a_{j\downarrow} a_{n\downarrow}^+ a_{m\downarrow}^+ & = a_{j\uparrow}^+ \left(\delta_{jn} - a_{n\downarrow}^+ a_{j\downarrow} \right) a_{m\downarrow}^+ \\ & = a_{j\uparrow}^+ a_{m\downarrow}^+ \delta_{jn} - a_{j\uparrow}^+ a_{n\downarrow}^+ \left(\delta_{mj} - a_{m\downarrow}^+ a_{j\downarrow} \right). \quad (6) \end{aligned}$$

Aus (4–6) und $a\Phi_0 = 0$ (a ist irgendein Vernichtungsoperator) folgt fast unmittelbar

$$\begin{aligned} {}_0^3 \Psi_m^n & = S_{+-} {}_1^3 \Psi_m^n = \prod_{k=1}^g a_{k\uparrow}^+ a_{k\downarrow}^+ \cdot a_{n\uparrow}^+ a_{m\downarrow}^+ \Phi_0 \\ & \quad - \prod_{k=1}^g a_{k\uparrow}^+ a_{k\downarrow}^+ a_{m\uparrow}^+ a_{n\downarrow}^+ \Phi_0, \quad (7) \end{aligned}$$

d.h. bis auf ein (unwichtiges) gemeinsames Vorzeichen (7.35). In entsprechender Weise folgt

$${}_1^3 \Psi_m^n = S_{+0} {}_0^3 \Psi_m^n = - \prod_{k=1}^g a_{k\uparrow}^+ a_{k\downarrow}^+ a_{m\uparrow}^+ \cdot a_{n\uparrow}^+ \Phi_0, \quad (8)$$

d.h. bis auf ein unwichtiges Vorzeichen (7.36).

7.4 Wir bilden aus $k = 1, 2, \dots, \infty$ eine Auswahl aus Quantenzahlen $k_1 < k_2 < \dots < k_N$. Die möglichen Wellenfunktionen lauten

$$\Psi_{k_1 k_2 \dots k_N} = a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ \dots a_{k_N}^+ \Phi_0, \quad (1)$$

wobei für den Vakuumzustand Φ_0 gilt

$$a_k \Phi_0 = 0 \quad (2)$$

für alle $k = 1, 2, \dots, \infty$. Die zu (1) gehörigen Energien lauten:

$$E = E_{k_1} + E_{k_2} + \dots + E_{k_N}. \quad (3)$$

7.5 Zur Berechnung von

$$\langle \Psi_{k'_1} | \Omega | \Psi_{k_1} \rangle \quad (1)$$

mit

$$\Psi_{k_j} = a_{k_j}^+ \Phi_0, \quad (2)$$

wobei Φ_0 der Vakuumzustand ist, benutzen wir die Regel

$$\langle \Psi_k | = \langle a_k^+ \Phi_0 | = \langle \Phi_0 | a_k. \quad (3)$$

Mit (2) und

$$\Omega = E_k a_k^+ a_k \quad (4)$$

ergibt sich unter Benutzung von (3)

$$E_k \langle a_{k'_1}^+ \Phi_0 | a_k^+ a_k | a_{k_1}^+ \Phi_0 \rangle = E_k \langle \Phi_0 | a_{k'_1}^+ a_k^+ a_k | a_{k_1}^+ \Phi_0 \rangle. \quad (5)$$

Wir benutzen die Vertauschungsrelationen

$$a_{k'} a_k^+ + a_k^+ a_{k'} = \delta_{kk'}, \quad (6)$$

sowie

$$a_k \Phi_0 = 0 \quad \text{für alle } k \quad (7)$$

und erhalten

$$\begin{aligned} E_k \langle a_{k_1}^+ \Phi_0 | a_k^+ a_k | a_{k_1}^+ \Phi_0 \rangle &= E_k \langle \Phi_0 | a_{k_1}^+ a_k^+ a_k | a_{k_1}^+ \Phi_0 \rangle \\ &= E_k \langle \Phi_0 | a_{k_1}^+ a_k^+ \delta_{kk_1} | \Phi_0 \rangle \\ &= E_k \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle \delta_{kk_1} \delta_{kk_1}, \end{aligned} \quad (8)$$

wobei

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1. \quad (9)$$

Das Endresultat lautet also für (1) mit (2) und (4)

$$\langle \Psi_{k_1} | \Omega | \Psi_{k_1} \rangle = E_k \delta_{kk_1} \delta_{kk_1}. \quad (10)$$

Für den Fall

$$\Omega = \sum_k E_k a_k^+ a_k \quad (11)$$

ist die Summe zu bilden.

$$\langle \Psi_{k_1} | \Omega | \Psi_{k_1} \rangle = \sum_k E_k \delta_{kk_1} \delta_{kk_1} \quad (12)$$

$$= E_{k_1} \delta_{k_1 k_1}. \quad (13)$$

Da in

$$\Omega = a_{j_1}^+ a_{j_2}^+ V_{j_1 j_2; j_1 j_2} a_{j_1} a_{j_2} \quad (14)$$

rechts zwei Vernichtungsoperatoren stehen, ergibt

$$\Omega | \Psi_{k_1} \rangle = 0, \quad (15)$$

so daß (1) für (14) verschwindet. Die Berechnung von (1) und später auch von (9) mit (4) bzw. (14) kann wesentlich übersichtlicher und effizienter erfolgen, wenn wir in (5) die Wirkung des Vernichtungsoperators a_k wie folgt deuten: Er kann nur dann ein Elektron im Zustand k vernichten, wenn es vorher im gleichen Zustand aus dem Vakuumzustand Φ_0 erzeugt worden ist, d.h. es muß $k = k_1$ sein und es folgt

$$a_k a_k^+ \Phi_0 = \Phi_0. \quad (16)$$

Für $k \neq k_1$ hingegen gilt

$$a_k a_k^+ \Phi_0 = 0. \quad (17)$$

Wenden wir dann auf (16) den Erzeugungsoperator a_k an, so entsteht die neue Wellenfunktion $\Psi_k = a_k^+ \Phi_0$. Die $\langle \rangle$ -Klammer in (5) kann nun aufgefaßt werden als

$$\langle a_k^+ \Phi_0 | a_k^+ \Phi_0 \rangle \equiv \langle \Psi_{k_1} | \Psi_k \rangle = \delta_{k_1 k}, \quad (18)$$

was wegen der Orthogonalität der Wellenfunktion, wie angegeben, gleich dem Kroneckersymbol ist. Die Orthogonalität läßt sich leicht mit Hilfe von (3), (6) und (7) zeigen. Später erläutern wir das Verfahren für Mehrteilchen-Wellenfunktionen.

Wir untersuchen

$$\langle \Psi_{k_1 k_2} | \Omega | \Psi_{k_1 k_2} \rangle \quad (19)$$

für

$$\Psi_{k_1 k_2} = a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ \Phi_0 \quad (20)$$

und (4) und erhalten zunächst

$$\langle a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ \Phi_0 | E_k a_k^+ a_k | a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ \Phi_0 \rangle \quad (21)$$

und benutzen die Regel

$$\langle a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ \Phi_0 | = \langle \Phi_0 | a_{k_2}^+ a_{k_1}^+. \quad (22)$$

Wir erhalten für (21)

$$E_k \langle \Phi_0 | a_{k_2}^+ a_{k_1}^+ a_k^+ a_k | a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ \Phi_0 \rangle. \quad (23)$$

Unter Verwendung von (6) bringen wir alle Vernichtungsoperatoren nach rechts und verwenden (7)

$$\begin{aligned} E_k \langle \Phi_0 | a_{k_2}^+ a_{k_1}^+ a_k^+ a_k | a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ \Phi_0 \rangle \\ &= E_k \langle \Phi_0 | a_{k_2}^+ a_{k_1}^+ a_k^+ (\delta_{kk_1} - a_{k_1}^+ a_k) a_{k_2}^+ \Phi_0 \rangle \\ &= E_k \langle \Phi_0 | a_{k_2}^+ a_{k_1}^+ a_k^+ a_{k_2}^+ | \Phi_0 \rangle \delta_{kk_1} \\ &\quad - E_k \langle \Phi_0 | a_{k_2}^+ a_{k_1}^+ a_k^+ a_{k_1}^+ \Phi_0 \rangle \delta_{kk_2}. \end{aligned} \quad (24)$$

Die Benutzung der Vertauschungsrelationen kann nun fortgesetzt werden. Das Endresultat lautet:

$$\begin{aligned} E_k \langle \Phi_0 | a_{k_2}^+ a_{k_1}^+ a_k^+ a_k | a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ \Phi_0 \rangle \\ &= E_k (\delta_{kk_1} \delta_{kk_1} \delta_{k_2 k_2} - \delta_{kk_1} \delta_{k_1 k_2} \delta_{k_2 k_2} \\ &\quad - \delta_{kk_2} \delta_{kk_1} \delta_{k_1 k_2} + \delta_{kk_2} \delta_{kk_2} \delta_{k_1 k_1}). \end{aligned} \quad (25)$$

Für \sum_k (13) ergibt sich

$$(E_{k_1} + E_{k_2}) \delta_{k_1 k_1} \delta_{k_2 k_2} - (E_{k_1} + E_{k_2}) \delta_{k_1 k_2} \delta_{k_2 k_1}. \quad (26)$$

Die Auswertung von (23) und des nachfolgenden Ausdrucks (27) kann wesentlich effizienter erfolgen (s.w.u.). Wir behandeln schließlich

$$\langle \Psi_{k_1 k_2} | a_{j_1}^+ a_{j_2}^+ V_{j_1 j_2; j_1 j_2} a_{j_1} a_{j_2} | \Psi_{k_1 k_2} \rangle, \quad (27)$$

was sich auf die Form

$$V_{j_1 j_2; j_1 j_2} \langle \Phi_0 | a_{k_2}^+ a_{k_1}^+ a_{j_1}^+ a_{j_2}^+ a_{j_1} a_{j_2} a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ | \Phi_0 \rangle \quad (28)$$

bringen läßt. Unter Verwendung der Vertauschungsrelationen bringen wir alle Vernichtungsoperatoren nach rechts. Die etwas längere, aber elementare Rechnung ergibt:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{k_1 k_2} | a_{j_1}^+ a_{j_2}^+ V_{j_1 j_2; j_1 j_2} a_{j_1} a_{j_2} | \Psi_{k_1 k_2} \rangle \\ &= V_{j_1 j_2; j_1 j_2} (\delta_{k_1 j_1} \delta_{k_2 j_2} - \delta_{j_1 k_2} \delta_{j_2 k_1}) (\delta_{k_1 j_2} \delta_{k_2 j_1} - \delta_{k_2 j_2} \delta_{k_1 j_1}). \end{aligned} \quad (29)$$

Wir stellen abschließend die elegantere Methode zur Berechnung von Matrixelementen von Mehrteilchenfunktionen vor, die wir am Beispiel (4) erläutern. Die Mehrteilchenfunktionen haben die Form

$$\Psi_{k_1 k_2 \dots k_N} = a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ \dots a_{k_N}^+ \Phi_0, \quad (30)$$

wobei alle k 's voneinander verschieden sind, da sonst wegen $a_k^+ a_k^+ = 0$ $\Psi_{k_1 \dots k_N}$ verschwindet. Ferner dürfen wir wegen $a_k^+ a_{k'}^+ = -a_{k'}^+ a_k^+$ die Indizes (Quantenzahlen) in eine bestimmte von uns festgelegte Reihenfolge bringen, z.B. $k_1 < k_2 \dots < k_N$. Wir betrachten

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{k'_1 \dots k'_N} | a_k^+ a_k | \Psi_{k_1 \dots k_N} \rangle \\ = \langle a_{k'_1}^+ \dots a_{k'_N}^+ \Phi_0 | a_k^+ a_k a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ \dots a_{k_N}^+ \Phi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (31)$$

Wenden wir a_k nach rechts an, so kann nur ein schon im Zustand k vorhandenes Elektron vernichtet werden. Es gilt also $k = k_j$ für irgendein $j = 1, \dots, N$. Andernfalls ergibt sich Null. Zur Durchführung der „Vernichtung“ müssen wir a_k an die j -te Stelle von $a_{k_1}^+ \dots a_{k_N}^+$ bringen, also a_k mit $a_{k_l}^+$, $l < j$, $(j-1)$ mal vertauschen. Wegen (6) mit $k \neq k'$ ergibt dies den Faktor $(-1)^{j-1}$. Sodann bringen wir den Erzeugungsoperator a_k^+ in (31) an die jetzt leere Stelle. Dies liefert nochmals den Faktor $(-1)^{j-1}$. Insgesamt gilt also

$$a_k^+ a_k \Psi_{k_1 \dots k_N} = \Psi_{k_1 \dots k_N} \quad \text{falls } k = k_j, j = 1, \dots, N, \quad (32)$$

$$\text{sonst} = 0. \quad (33)$$

Es bleibt also von (31) im Falle (32) die Orthogonalitätsbeziehung

$$\langle \Psi_{k'_1 k'_2 \dots k'_N} | \Psi_{k_1 k_2 \dots k_N} \rangle = \delta_{k_1 k'_1} \dots \delta_{k_N k'_N} \quad (34)$$

übrig, die sich mit Hilfe von (6) und (7) leicht beweisen läßt. Das Verfahren läßt sich entsprechend auf

$$\Omega = a_{k'}^+ a_k \quad (35)$$

und (27) mit entsprechenden Funktionen (30) anwenden.

7.6 Wir führen statt der Indizes i, j, k, l in (7.55) doppelte Indizes k, s ein, wobei sich $k = 1, 2, \dots$ auf die Quantenzahl(en) des Ortsanteils der Elektronenwellenfunktionen und $s = 1/2, -1/2$ auf die Spinquantenzahlen, wofür wir einfacher auch \uparrow, \downarrow schreiben, beziehen. Die Wellenfunktion ${}_{-1}^3 \Psi_m^n$ (7.33) lautet dann in 2. Quantisierung

$${}_{-1}^3 \Psi_m^n = \prod_{k=1}^g a_{k\uparrow}^+ a_{k\downarrow}^+ \cdot a_{m\downarrow}^+ a_{n\downarrow}^+ \Phi_0. \quad (1)$$

Zur Berechnung von (7.37) ist der Erwartungswert von (7.55) mit den entsprechenden neuen Indizes bezüglich (1)

zu bilden. Bei der Bildung der Erwartungswerte kann man benutzen, daß der Vernichtungsoperator $a_{k'\downarrow}^+$ bzw. $a_{k'\uparrow}^+$ in (1) wirkt, wo $k' = k$ und die Spins einander gleich sind. Hierbei ist aber auf Vorzeichenwechsel bei den jeweiligen Vertauschungen zu achten. Das Endresultat ist in (7.37) angegeben.

Kapitel 8

8.1 Nach der Heisenbergschen Unschärferelation gilt für die Lebensdauer $\tau = \Delta t$ und die Energieunschärfe ΔE eines Zustands

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx h. \quad (1)$$

Da der Grundzustand eine unendliche Lebensdauer besitzt, ist seine Energie exakt definiert. Zur Lebensdauer-Verbreiterung einer Übergangslinie trägt daher allein die Energieunschärfe des angeregten Zustands bei:

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{\Delta E}{h c} = \frac{1}{c \cdot \Delta t}. \quad (2)$$

Für die Energieunschärfe der beiden angeregten Zustände a und b sowie die Linienbreite der Übergänge vom Grundzustand ergibt sich somit

$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta t = 10 \text{ s: } \quad \Delta E &= 6,6 \cdot 10^{-35} \text{ J} \\ \bar{\nu} &= 3,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \\ \text{b) } \Delta t = 1 \text{ ns: } \quad \Delta E &= 6,6 \cdot 10^{-25} \text{ J} \\ \bar{\nu} &= 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

8.2 Das thermische Besetzungsverhältnis N_2/N_1 zweier Zustände mit den Energielagen E_1 und E_2 ist im Gleichgewicht gegeben durch die Boltzmann-Verteilung

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta E/kT} \quad (1)$$

($\Delta E = E_2 - E_1$; $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$: Boltzmann-Konstante; T : Temperatur; unterschiedliche statistische Gewichte der Zustände vernachlässigt). Bei gegebener Anzahl $N = N_1 + N_2$ der Moleküle eines Ensembles folgt daraus für die thermische Besetzung des Zustands 2:

$$N_2 = \frac{N}{1 + N_1/N_2} = \frac{N}{1 + e^{\Delta E/kT}}. \quad (2)$$

Mit dem in der Aufgabenstellung gegebenen Wert $N = 10^5$ erhält man

für $\Delta E = 20,15 \text{ cm}^{-1}$:

$$\begin{aligned} \text{a) } T = 29 \text{ K: } \quad N_2 &= 2,69 \cdot 10^4 \\ \text{b) } T = 290 \text{ K: } \quad N_2 &= 4,75 \cdot 10^4 \\ \text{c) } T = 2900 \text{ K: } \quad N_2 &= 4,97 \cdot 10^4 \end{aligned}$$

für $\Delta E = 20150 \text{ cm}^{-1}$:

- a) $T = 29 \text{ K}$: $N_2 = 0$
- b) $T = 290 \text{ K}$: $N_2 = 0$
- c) $T = 2900 \text{ K}$: $N_2 = 5$

Während benachbarte Rotationsterme bereits bei Raumtemperatur nahezu gleichbesetzt sind, werden elektronisch angeregte Zustände auch bei hohen Temperaturen thermisch kaum bevölkert.

Kapitel 9

9.1 Nur Moleküle mit permanentem elektrischem Dipolmoment zeigen ein reines Mikrowellen-Rotationsspektrum: H_2O , H_2O_2 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , NH_3 , NH_4Cl , HCl , HBr . Bei Molekülen wie CH_4 und CS_2 werden Rotationsspektren erst beobachtbar, wenn IR-aktive Schwingungen angeregt sind.

9.2 a) Die spektrale Lage $\bar{\nu}$ des Übergangs zwischen den Rotationsniveaus J und $J + 1$ ist nach (9.15) gegeben durch

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1). \quad (1)$$

Der spektrale Abstand $\Delta\bar{\nu}$ zwischen je zwei benachbarten Linien ist nach dieser vereinfachten Betrachtungsweise unabhängig von J :

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{J+1 \rightarrow J+2} - \bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B. \quad (2)$$

Mit dem angegebenen Wert $\Delta\bar{\nu} = 0,71433 \text{ cm}^{-1}$ findet man für die Rotationskonstante von $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$:

$$B = 0,357 \text{ cm}^{-1}$$

sowie das Trägheitsmoment

$$\Theta = 7,84 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2.$$

Das Trägheitsmoment eines zweiatomigen Moleküls mit den Molekülmassen m_1 und m_2 sowie der Bindungslänge (d.h. Kernabstand) R berechnet man nach

$$\Theta = m_1 R_1^2 + m_2 R_2^2 = m_r R^2 \quad (3)$$

wobei

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4)$$

die reduzierte Masse im Schwerpunktsystem bezeichnet. Mit (3) und (4) gewinnt man aus Θ die Bindungslänge

$$R = 1,76 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,76 \text{ Å}.$$

Aus (1) läßt sich die Lage des Übergangs $J = 9 \rightarrow (J+1) = 10$ berechnen zu

$$\bar{\nu}_{9 \rightarrow 10} = 7,14 \text{ cm}^{-1}.$$

Das Übergangsmoment zwischen zwei Rotationsniveaus eines linearen Moleküls hängt näherungsweise nur vom elektrischen Dipolmoment des Moleküls ab und kann daher für alle reinen Rotationsübergänge als konstant betrachtet werden. Die Intensität einer Linie im reinen Rotationsspektrum kann somit allein durch die Besetzung N_J des absorbierenden Zustands erklärt werden, welche durch den Entartungsgrad g_J des Niveaus und die thermische Besetzung bei der Temperatur T (Boltzmann-Verteilung) gegeben ist:

$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-(E_J - E_0)/kT} \quad (5)$$

und somit wegen $g_J = 2J + 1$

$$N_J = N_0 (2J + 1) e^{-hcBJ(J+1)/kT}. \quad (6)$$

Aus der Ableitung dieser Funktion nach J folgt der am stärksten besetzte Zustand J_{\max} als der auf eine natürliche Zahl gerundete Wert von

$$J = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2}. \quad (7)$$

Daraus folgt für $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$ bei $T = 298 \text{ K}$ $J = 16,53$ und somit

$$J_{\max} = 17.$$

Der intensivste Übergang wird also für $J = 17 \rightarrow J = 18$ beobachtet.

b) Die klassische Mechanik liefert für die Energie eines starren Rotators

$$E = \frac{1}{2} \Theta \omega^2 = 2\pi^2 \Theta \nu^2, \quad (8)$$

wobei ν die Rotationsfrequenz des Moleküls ist. Setzt man sie der quantenmechanisch berechneten Zustandsenergie $E = hcBJ(J+1)$ gleich, so ergibt sich

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2 \Theta} \sqrt{J(J+1)} = 2cB \sqrt{J(J+1)}. \quad (9)$$

Daraus ermittelt man

$$\begin{aligned} J = 0: & \quad \nu = 0 \\ J = 1: & \quad \nu = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \\ J = 10: & \quad \nu = 2,2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

9.3 Aus den Atommassen

$$\begin{aligned} m_{^1\text{H}} &= 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ m_{^2\text{D}} &= 3,344 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ m_{^{35}\text{Cl}} &= 58,06 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ m_{^{37}\text{Cl}} &= 61,38 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

berechnet man die reduzierten Massen der zweiatomigen Moleküle zu

$$\begin{aligned} m_r(^1\text{H}^{35}\text{Cl}) &= 1,626 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ m_r(^1\text{H}^{37}\text{Cl}) &= 1,629 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ m_r(^2\text{D}^{35}\text{Cl}) &= 3,162 \cdot 10^{-27} \text{ kg}. \end{aligned}$$

Aus der Formel für die Rotationskonstante

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta} = \frac{h}{8\pi^2 c m_r R^2} \quad (1)$$

folgt unter der Voraussetzung, daß die Bindungslänge für verschiedene Isotope dieselbe ist,

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{m_{r,2}}{m_{r,1}} \quad (2)$$

und daher mit $B_{^1\text{H}^{35}\text{Cl}} = 10,5909 \text{ cm}^{-1}$:

$$B_{^1\text{H}^{37}\text{Cl}} = 10,5714 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad B_{^2\text{D}^{35}\text{Cl}} = 5,446 \text{ cm}^{-1}.$$

9.4 Die Energie einer Übergangslinie $J \rightarrow J+1$ im reinen Rotationsspektrum ist unter Verwendung der Rotationskonstante B gegeben durch

$$\bar{\nu} = 2B(J+1) \quad (1)$$

Mit $B = 10,6 \text{ cm}^{-1}$ erhält man

$$\begin{aligned} \text{für } \bar{\nu}_1 &= 106,0 \text{ cm}^{-1} : J_1 = 4 \\ \text{für } \bar{\nu}_2 &= 233,2 \text{ cm}^{-1} : J_2 = 10. \end{aligned}$$

Unter der Annahme eines konstanten Übergangsmoments verhält sich die Linienintensität proportional zur Besetzung $N(J)$ des absorbierenden Rotationsniveaus J . Gemäß (9.16) hängt sie vom Entartungsgrad $(2J+1)$ und von der thermischen Besetzung nach Boltzmann ab:

$$N_J = N_0 (2J+1) e^{-hcBJ(J+1)/kT}. \quad (2)$$

Die Übergänge J_1 und J_2 besitzen gleiche Intensität für $N_{J_1} = N_{J_2}$ und somit für

$$N_0 (2J_1+1) e^{-hcBJ_1(J_1+1)/kT} = N_0 (2J_2+1) e^{-hcBJ_2(J_2+1)/kT}. \quad (3)$$

Mit den oben berechneten Werten für J_1 und J_2 ist diese Bedingung erfüllt bei einer Temperatur von

$$T = \frac{90 hcB}{k \ln \frac{7}{5}}. \quad (4)$$

Daraus ermittelt man

$$T = 1620,8 \text{ K}.$$

9.5 Die spektrale Lage einer Linie im reinen Rotationsspektrum berechnet man für einen starren Rotator nach (9.15):

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1). \quad (1)$$

Daraus folgt ein konstanter Abstand $\Delta\bar{\nu}$ zwischen je zwei benachbarten Linien:

$$\Delta\bar{\nu} = 2B = \text{const.} \quad (2)$$

Da die Zentrifugal-Dehnungskonstante D im allgemeinen um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die Rotationskonstante B , genügt diese erste Näherung, um die Übergänge $\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1}$ den entsprechenden Niveaus J zuzuordnen. Die im Aufgabentext gegebenen Linien

$$\begin{aligned} J_1 \rightarrow J_2 : \quad \bar{\nu}_1 &= F(J_2) - F(J_1) = 84,544 \text{ cm}^{-1} \\ J_2 \rightarrow J_3 : \quad \bar{\nu}_2 &= F(J_3) - F(J_2) = 101,355 \text{ cm}^{-1} \\ J_3 \rightarrow J_4 : \quad \bar{\nu}_3 &= F(J_4) - F(J_3) = 118,112 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

haben einen Abstand von $2B \approx 16,8 \text{ cm}^{-1}$, was mit (1) die folgende Identifizierung zuläßt:

$$J_1 = 4; \quad J_2 = 5; \quad J_3 = 6; \quad J_4 = 7.$$

Das Modell des starren Rotators ist eine starke Vereinfachung. Ersetzt man es durch das des nichtstarren Rotators, so hat man den Effekt der Zentrifugal-Dehnung zu berücksichtigen und erhält damit für die Energie (in cm^{-1}) eines reinen Rotationszustandes mit Quantenzahl J

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2, \quad (3)$$

wobei D die Zentrifugal-Dehnungskonstante bezeichnet; für ein zweiatomiges Molekül gilt

$$D = \frac{\hbar^3}{4\pi k \Theta^2 R_e^2 c} \quad (4)$$

(Θ : Trägheitsmoment des Moleküls; R_e : Gleichgewichtsabstand der Atomkerne ohne Rotation; k : Federkonstante der elastischen Valenzschwingung in Richtung der Kernverbindungsachse). Die zum Übergang $J \rightarrow J+1$ gehörende Linie hat die Energie

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3. \quad (5)$$

Setzt man für die beiden ersten angegebenen Übergänge $\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$ die zugehörigen J -Werte ein, so erhält man das lineare Gleichungssystem

$$J_1 = 4 \rightarrow J_2 = 5: \quad \bar{\nu}_1 = 10B - 500D \quad (6)$$

$$J_2 = 5 \rightarrow J_3 = 6: \quad \bar{\nu}_2 = 12B - 864D \quad (7)$$

und somit

$$D = \frac{6\bar{\nu}_1 - 5\bar{\nu}_2}{1320} \quad \text{und} \quad B = \frac{1}{10} \bar{\nu}_1 + 50D. \quad (8)$$

Einsetzen der Zahlenwerte liefert

$$D = 3,70 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad B = 8,47 \text{ cm}^{-1}.$$

Der so gefundene exakte Wert von B stimmt hinreichend genau mit dem oben benutzten überein, so daß er die Zuordnung der J -Werte zu den Linien bestätigt.

Mittels der bekannten Formel für die Rotationskonstante

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c m_r R_e^2} \quad (9)$$

läßt sich unter Verwendung der Atommassen $m_{\text{H}} = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ und $m_{\text{Br}} = 131,03 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ sowie

$$\frac{m_r = m_{\text{H}} m_{\text{Br}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Br}}} \quad (10)$$

der Gleichgewichtsabstand zwischen den Kernen und somit die mittlere Bindungslänge des Moleküls in Ruhe bestimmen:

$$R_e = 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,41 \text{ \AA}.$$

Dem Modell des nicht starren zweiatomigen Rotators liegt die Annahme einer elastischen Kopplung der Kerne mit der Federkonstanten k zugrunde. Die resultierende harmonische Schwingung in Richtung der Bindungsachse besitzt die Grundfrequenz

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_r}}. \quad (11)$$

Löst man diese Gleichung nach k auf und setzt sie in (4) ein, so folgt mit (9) und einigen elementaren Umformungen die Schwingungsfrequenz

$$\omega = 4\pi c \sqrt{\frac{B^3}{D}}. \quad (12)$$

Mit den oben berechneten Werten für D und B ergibt dies

$$\omega = 4,83 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad \hat{=} \quad \bar{\nu} = 2564 \text{ cm}^{-1}.$$

9.6 Das Trägheitsmoment Θ des Cyanwasserstoff- oder Blausäuremoleküls $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ im Schwerpunktsystem ist

$$\Theta = m_{\text{C}} R_{\text{C}}^2 + m_{\text{N}} R_{\text{N}}^2 + m_{\text{H}} R_{\text{H}}^2. \quad (1)$$

Dabei bedeuten $m_{\text{C}}, m_{\text{N}}$ und m_{H} die relativen Atommassen des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs und $R_{\text{C}}, R_{\text{N}}, R_{\text{H}}$ die Abstände des jeweiligen Atoms vom Schwerpunkt.

Im Schwerpunktsystem gilt

$$m_{\text{N}} R_{\text{N}} = m_{\text{C}} R_{\text{C}} + m_{\text{H}} R_{\text{H}} \quad (2)$$

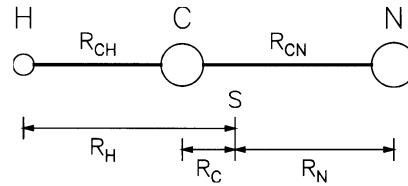


Abb. L.20. Lineares dreiatomiges Molekül HCN: Bindungsabstände und Abstände der Atome vom Schwerpunkt S

so daß mit

$$R_{\text{CN}} = R_{\text{C}} + R_{\text{N}} \quad (3)$$

und

$$R_{\text{CH}} = R_{\text{H}} - R_{\text{C}} \quad (4)$$

drei Gleichungen zur Verfügung stehen, mit denen sich in (1) die Abstände im Schwerpunktsystem eliminieren lassen. Mit der gesamten Molekülmasse

$$M = m_{\text{C}} + m_{\text{N}} + m_{\text{H}} \quad (5)$$

kann (1) für das Trägheitsmoment umgeformt werden zu

$$\Theta = m_{\text{N}} R_{\text{CN}}^2 + m_{\text{H}} R_{\text{CH}}^2 - \frac{1}{M} (m_{\text{N}} R_{\text{CN}} - m_{\text{H}} R_{\text{CH}})^2. \quad (6)$$

Mit den in der Aufgabenstellung angegebenen Werten erhält man

$$\Theta = 1,885 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

und daraus über

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta}$$

die Rotationskonstante

$$B = 1,485 \text{ cm}^{-1}.$$

9.7 Die Rotationsenergie eines allgemeinen dreidimensionalen, auf Hauptachsen transformierten Körpers mit den verbleibenden Diagonalelementen Θ_{xx} , Θ_{yy} und Θ_{zz} des Trägheitstensors sowie den Komponenten L_x , L_y und L_z des Drehimpulses L lautet

$$E = \frac{L_x^2}{2\Theta_{xx}} + \frac{L_y^2}{2\Theta_{yy}} + \frac{L_z^2}{2\Theta_{zz}}. \quad (1)$$

Das Ammoniakmolekül NH_3 ist ein symmetrischer Kreisel mit einer Drehachse, die im folgenden als z -Achse des Koordinatensystems angenommen wird. Dann gilt

$$\Theta_{zz} \equiv \Theta_{\parallel}. \quad (2)$$

Aufgrund der Symmetrie des NH_3 sind die beiden anderen Hauptträgheitsmomente gleich; die zugehörigen Hauptachsen liegen senkrecht zur Drehachse:

$$\Theta_{xx} = \Theta_{yy} \equiv \Theta_{\perp}. \quad (3)$$

In (1) eingesetzt, ergibt dies mit $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$

$$E = \frac{L_x^2 + L_y^2}{2\Theta_{\perp}} + \frac{L_z^2}{2\Theta_{\parallel}} \quad (4)$$

$$= \frac{L^2}{2\Theta_{\perp}} + L_z^2 \left(\frac{1}{2\Theta_{\parallel}} - \frac{1}{2\Theta_{\perp}} \right). \quad (5)$$

Zusätzlich zur Quantisierung des Gesamtdrehimpulses L des Moleküls gemäß

$$L^2 = \hbar^2 J(J+1) \quad (6)$$

existiert im symmetrischen Kreiselmolekül eine Quantisierung der Drehimpulskomponente L_z in Richtung der Drehachse, da die Symmetrie der Ladungsverteilung eine Raumrichtung eindeutig auszeichnet:

$$L_z = \hbar K \quad \text{mit} \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J. \quad (7)$$

Damit wird aus (5) nun

$$E = \frac{\hbar^2}{2\Theta_{\perp}} J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2\Theta_{\parallel}} - \frac{\hbar^2}{2\Theta_{\perp}} \right) K^2 \quad (8)$$

und schließlich

$$F(J, K) = \frac{E}{hc} = B J(J+1) + C K^2 \quad (9)$$

mit den Rotationskonstanten

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta_{\perp}} \quad \text{und} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\frac{1}{\Theta_{\parallel}} - \frac{1}{\Theta_{\perp}} \right). \quad (10)$$

Aus den in der Aufgabenstellung angegebenen Daten und Formeln berechnet man die beiden Hauptträgheitsmomente des symmetrischen Kreiselmoleküls zu

$$\begin{aligned} \Theta_{\perp} &= 2,86 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2 \\ \Theta_{\parallel} &= 4,38 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2 \end{aligned}$$

und daraus

$$\begin{aligned} B &= 9,78 \text{ cm}^{-1} \\ C &= -3,39 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Wegen $\Theta_{\parallel} > \Theta_{\perp}$ ist $C < 0$, so daß es sich im Fall des NH_3 um ein „diskusförmiges“ Molekül handelt. Das Rotationsspektrum des Moleküls gewinnt man aus (9) unter Berücksichtigung der Auswahlregeln

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta K = 0 \quad (11)$$

so daß für die Übergangsenergien gilt:

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = F(J+1, K) - F(J, K) = 2B(J+1). \quad (12)$$

9.8 Wie in Aufgabe 9.5 (12) hergeleitet, bestimmt man die Frequenz der Valenzschwingung eines zweiatomigen Moleküls aus der Rotationskonstanten B und der Zentrifugal-Dehnungskonstante D nach der Gleichung

$$\omega = 4\pi c \sqrt{\frac{B^3}{D}}. \quad (1)$$

Mit den angegebenen Werten ermittelt man

$$\omega = 5,64 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \hat{=} \bar{\nu} = 2995 \text{ cm}^{-1}.$$

Gemessen wird der Wert $\bar{\nu} = 2991 \text{ cm}^{-1}$. Die Diskrepanz resultiert aus der Unzulänglichkeit der Modellvorstellung, auf der die Rechnung aufbaut: das zweiatomige Molekül wird als harmonischer Oszillator betrachtet, indem die Bindung als elastische Feder angenähert und das lineare (Hooksche) Kraftgesetz $F = -k(R - R_e)$ zugrundegelegt wird. Die Verwendung eines anharmonischen Oszillatorpotentials für die chemische Bindung führt zu einer Verbesserung der berechneten Daten.

9.9 Die reduzierte Masse von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ beträgt $1,139 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$, der Atomabstand $112,82 \cdot 10^{-12} \text{ m}$. Daraus ermittelt man die Rotationskonstante

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta} = \frac{h}{8\pi^2 c m_r R^2} \quad (1)$$

zu

$$B = 1,931 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Übergangsfrequenzen im Mikrowellen-Rotationsspektrum liegen bei

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1). \quad (2)$$

Für die ersten vier Linien erhält man somit die Mikrowellenfrequenzen

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} &= 2B = 3,862 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 115,86 \text{ GHz} \\ \bar{\nu}_{1 \rightarrow 2} &= 4B = 7,724 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 231,72 \text{ GHz} \\ \bar{\nu}_{2 \rightarrow 3} &= 6B = 11,586 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 347,58 \text{ GHz} \\ \bar{\nu}_{3 \rightarrow 4} &= 8B = 15,448 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 463,44 \text{ GHz} \end{aligned}$$

Eine analoge Rechnung führt für das Isotop $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ zu $m'_r = 1,191 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ und $B' = 1,847 \text{ cm}^{-1}$ und somit

$$\bar{\nu}'_{0 \rightarrow 1} = 3,694 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 110,82 \text{ GHz},$$

Um eine spektrale Trennung der beiden zu den $0 \rightarrow 1$ -Übergängen gehörenden Linien zu erlangen, benötigt man die Auflösung

$$A = \frac{\bar{\nu}}{\Delta\bar{\nu}} = \frac{\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1}}{\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} - \bar{\nu}'_{0 \rightarrow 1}}. \quad (3)$$

Mit $\Delta\bar{\nu} = 0,168 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta\nu = 5,04 \text{ GHz}$ ergibt dies die Auflösung

$$A = 23,0.$$

9.10 Der Vektor des Gesamtdrehimpulses L eines Moleküls besitzt $2J + 1$ Orientierungsmöglichkeiten bezüglich einer ausgezeichneten Raumrichtung. Ohne äußeres elektrisches Feld sind die $2J + 1$ -Zustände energetisch entartet. Für ein Molekül mit permanentem elektrischem Dipolmoment wird die Entartung durch den Stark-Effekt im elektrischen Feld E aufgehoben, da verschiedene Einstellungen des Drehimpulses zur Feldrichtung unterschiedliche Energieverschiebungen ΔE bewirken:

$$\Delta E_J = \frac{p^2 E^2}{B} f(J, M^2) \quad (1)$$

mit $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ (p : el. Dipolmoment). Für $M \neq 0$ besteht noch eine 2-fache Entartung, jedes Rotationsniveau J ist somit im elektrischen Feld $(J + 1)$ -fach aufgespalten:

$$\begin{aligned} J = 2: & \text{ 3-fache Aufspaltung } (M = 0, \pm 1, \pm 2) \\ J = 3: & \text{ 4-fache Aufspaltung } (M = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3). \end{aligned}$$

Wegen der Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1$ und $\Delta M = 0$ ist daher auch jede Linie im Rotationsspektrum $(J + 1)$ -fach aufgespalten. So führt z.B. der Übergang $J = 2 \rightarrow (J + 1) = 3$ zu drei Spektrallinien:

$$\begin{aligned} J = 2, M = 0 & \rightarrow J = 3, M = 0 \\ J = 2, M = \pm 1 & \rightarrow J = 3, M = \pm 1 \\ J = 2, M = \pm 2 & \rightarrow J = 3, M = \pm 2. \end{aligned}$$

Die Zahl der Linien, in die ein Übergang im E -Feld aufspaltet, bietet eine eindeutige Zuordnungsmöglichkeit der J -Werte im Rotationsspektrum.

9.11 Durch Gleichsetzen der klassischen Energie eines starren Rotators

$$E_{\text{rot, klass}} = \frac{1}{2} \Theta \omega^2 \quad (1)$$

und des quantenmechanisch berechneten Terms

$$E_{\text{rot, QM}} = hcB J(J + 1) = \frac{\hbar^2}{2\Theta} J(J + 1) \quad (2)$$

gewinnt man die Abhängigkeit der (nur klassisch definierten) Kreisfrequenz ω von der (nur quantenmechanisch definierten) Rotationsquantenzahl J :

$$\omega(J) = \frac{\hbar}{\Theta} \sqrt{J(J + 1)}. \quad (3)$$

Bei Projektion auf eine Ebene kann das rotierende Dipolmoment im Rahmen der klassischen Elektrodynamik als mit der Frequenz ω harmonisch oszillierendes Moment aufgefaßt werden. Es strahlt elektromagnetische Wellen ab, deren Frequenz (in cm^{-1}) der Rotationsfrequenz des Rotators entspricht:

$$\bar{\nu}_{\text{klass}} = \frac{\omega(J)}{2\pi c} = \frac{\hbar}{2\pi c \Theta} \sqrt{J(J + 1)}. \quad (4)$$

Dagegen lautet das quantenmechanische Ergebnis für die Frequenz eines (sehr unwahrscheinlichen) strahlenden Übergangs $J \rightarrow J - 1$

$$\bar{\nu}_{\text{QM}} = 2BJ = \frac{\hbar}{2\pi c \Theta} J. \quad (5)$$

Das Verhältnis der beiden Frequenzen ist

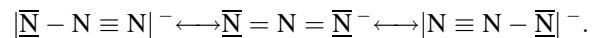
$$\frac{\bar{\nu}_{\text{QM}}}{\bar{\nu}_{\text{klass}}} = \sqrt{\frac{J}{J + 1}}. \quad (6)$$

Im klassischen Limit $J \rightarrow \infty$ liefern beide Theorien dasselbe Ergebnis.

Kapitel 10

10.1 Alle Moleküle, deren Dipolmoment sich bei einer Schwingung ändert, absorbieren im infraroten Spektralbereich (Schwingungs-Absorptionsspektren). Bei symmetrischen Molekülen sind insbesondere Biegeschwingungen und asymmetrische Streckschwingungen zu beachten, da die symmetrischen Streckschwingungen IR-inaktiv sind.

Von den genannten Molekülen absorbieren daher außer H_2 und N_2 alle im IR. Beim linearen Azidion N_3^- ist die Biegeschwingung IR-aktiv, wie man aus der mesomeren Schreibweise erkennt:



10.2 Die Gesamtzahl aller thermodynamischen Freiheitsgrade eines N-atomigen Moleküls beträgt $f = 3N$. Die Bilanz für Translation, Rotation und Schwingung lautet wie folgt:

Gesamtzahl aller Freiheitsgrade: $f = 3N$

Zahl der Translationsfreiheitsgrade: $f_{\text{T}} = 3$

Zahl der Rotationsfreiheitsgrade: $f_{\text{R}} = \begin{cases} 2 \text{ für lineares Molekül} \\ 3 \text{ sonst} \end{cases}$

Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade: $f_{\text{S}} = \begin{cases} 3N - 5 \text{ für lineares Molekül} \\ 3N - 6 \text{ sonst} \end{cases}$

Daraus folgt die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade f_S für

- a) HBr (linear): $f_S = 1$
- b) OCS (linear): $f_S = 4$
- c) SO₂ (nichtlinear): $f_S = 3$
- d) H–O–O–H (nichtlinear): $f_S = 6$
- e) H–C \equiv C–H (linear): $f_S = 7$
- f) C₆H₆: $f_S = 30$.

10.3 Die quantenmechanische Rechnung ergibt für die Energierterme G_v eines harmonischen Oszillators

$$G_v = \frac{1}{hc} \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit} \quad \bar{\nu}_e = \frac{\omega}{2\pi c}. \quad (1)$$

Die Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators ist

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_r}}, \quad (2)$$

so daß für den Übergang zwischen zwei benachbarten Zuständen v und $v+1$ folgt:

$$\bar{\nu}_{v \rightarrow v+1} = G_{v+1} - G_v = \bar{\nu}_e = \frac{\omega}{2\pi c}. \quad (3)$$

Mit (2) erhält man somit die Wellenzahl eines Photons, das einen Übergang zwischen benachbarten Niveaus induziert:

$$\bar{\nu}_{v \rightarrow v+1} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (4)$$

sowie die Wellenlänge des Photons:

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}_{v \rightarrow v+1}}. \quad (5)$$

Aus den angegebenen Werten $k = 855 \text{ N/m}$ und $m_r = m_{\text{Proton}} = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ gewinnt man

$$\bar{\nu}_{v \rightarrow v+1} = 3795,6 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \lambda = 2,60 \mu\text{m}. \quad (6)$$

10.4 Da die Energieniveaus eines harmonischen Oszillators der Gleichung

$$E_v = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit} \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

genügen, gilt für die minimale Anregungsenergie E_{\min}

$$E_{\min} = \hbar \omega = \hbar \sqrt{\frac{k}{m_r}}, \quad (2)$$

wobei für die Schwingungsfrequenz die Beziehung

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (3)$$

(m_r : reduzierte Masse) verwendet wird.

a) Für den Grenzfall kleiner Auslenkungen kann die Bewegungsgleichung eines reibungsfrei gelagerten Pendels, das sich unter dem Einfluß der Schwerkraft befindet, in die Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators übergeführt werden. Der Kraftkonstante k entspricht in diesem Fall

$$k = \frac{mg}{l} \quad (4)$$

mit $m = m_r$: Pendelmasse; $g = 9,81 \text{ m/s}^2$: Erdbeschleunigung; $l = 1 \text{ m}$: Pendellänge. Damit ist die Schwingungsfrequenz

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_r}} = \sqrt{\frac{g}{l}} \quad (5)$$

so daß aus (2) folgt:

$$E_{\min} = 3,3 \cdot 10^{-34} \text{ J} = 2,1 \cdot 10^{-15} \text{ eV} = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1}.$$

b) Mit der Schwingungsfrequenz $\nu = 5 \text{ Hz}$ und $\omega = 2\pi\nu$ ermittelt man für die Unruhe einer mechanischen Uhr die minimale Anregungsenergie

$$E_{\min} = 3,3 \cdot 10^{-33} \text{ J} = 2,1 \cdot 10^{-14} \text{ eV} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}.$$

c) Entsprechend gilt für den Schwingquarz einer Uhr mit $\nu = 33 \text{ kHz}$

$$E_{\min} = 2,2 \cdot 10^{-29} \text{ J} = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ eV} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}.$$

d) Die minimale Anregungsenergie der Bindungsschwingung von O₂ ist bei einer Kraftkonstante von $k = 1177 \text{ N/m}$ und $m_r = 13,28 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

$$E_{\min} = 3,1 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0,2 \text{ eV} = 1580 \text{ cm}^{-1}.$$

Man erkennt, daß in (a) bis (c) die minimalen Anregungsenergien so gering sind, daß man für die jeweiligen Systeme praktisch ein kontinuierliches Energiespektrum annehmen kann. Beim Sauerstoffmolekül in (d) ist der Effekt der Quantisierung dagegen meßbar, das System kann nicht mehr klassisch berechnet werden.

10.5 Betrachtet man das N \equiv O-Molekül als anharmonischen Oszillator, so sind die vibronischen Energieniveaus gegeben durch

$$E_v = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1)$$

und mit

$$\omega_e = 2\pi c \bar{\nu}_e \quad (2)$$

die Schwingungs-Energietermine durch

$$G_v = \frac{E_v}{hc} = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (3)$$

Die Übergangsenergien $\bar{\nu}_{0 \rightarrow v}$ vom Grundzustand ($v = 0$) in einen angeregten Schwingungszustand ($v > 0$) ergeben sich daraus zu

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow v} = G_v - G_0 = \bar{\nu}_e v [1 - x_e(v + 1)]. \quad (4)$$

Damit gilt für den Grundton (Übergang $v = 0 \rightarrow v = 1$)

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = \bar{\nu}_e (1 - 2x_e) \quad (5)$$

und für den ersten Oberton (Übergang $v = 0 \rightarrow v = 2$)

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 2} = 2 \bar{\nu}_e (1 - 3x_e) \quad (6)$$

(5) und (6) stellen ein lineares Gleichungssystem aus zwei Gleichungen für zwei Unbekannte ($\bar{\nu}_e$, x_e) dar. Daraus gewinnt man die Schwingungskonstante

$$\bar{\nu}_e = 3\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} - \bar{\nu}_{0 \rightarrow 2} \quad (7)$$

und die Anharmonizitätskonstante

$$x_e = \frac{2\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} - \bar{\nu}_{0 \rightarrow 2}}{6\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} - 2\bar{\nu}_{0 \rightarrow 2}}. \quad (8)$$

Mit den im Aufgabentext angegebenen Werten für die Zentralfrequenzen der Rotations-Schwingungsübergänge ($\Delta J = 0$) erhält man

$$\bar{\nu}_e = 1903,98 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad x_e = 0,007332.$$

Im vibronischen Grundzustand $v = 0$ besitzt der anharmonische Oszillator gemäß (3) die Nullpunktenergie

$$G_0 = \frac{1}{2} \bar{\nu}_e \left(1 - \frac{x_e}{2} \right) \quad (9)$$

oder

$$G_0 = 948,5 \text{ cm}^{-1}.$$

Betrachtet man das Molekül näherungsweise als harmonischen Oszillator mit der reduzierten Masse

$$m_r = \frac{m_{14\text{N}} \cdot m_{16\text{O}}}{m_{14\text{N}} + m_{16\text{O}}} \quad (10)$$

so setzt man für die Molekülbindung ein lineares Kraftgesetz voraus und berechnet die Kraftkonstante k nach

$$k = m_r \omega_e^2. \quad (11)$$

Die Energieniveaus des harmonischen Oszillators sind

$$E_v = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (12)$$

so daß beim Übergang vom harmonischen (12) zum anharmonischen Oszillator (1) die Substitution

$$\omega_e \longrightarrow \omega_e \left[1 - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (13)$$

stattfindet. Die konstante Schwingungsfrequenz ω_e des harmonischen Oszillators geht also in eine von der Schwingungsquantenzahl v abhängige Frequenz über. Beim anharmonischen Oszillator entspricht die in (1) definierte und in (11) verwendete Gleichgewichts-Schwingungsfrequenz ω_e demnach der Frequenz einer infinitesimal kleinen Schwingung um den Gleichgewichtsabstand im hypothetischen Zustand $v = -\frac{1}{2}$.

Mit $\omega_e = 3,59 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ und $m_r = 1,24 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ermittelt man für die Kraftkonstante

$$k = 1594,9 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}.$$

Sieht man die Schwingungsquantenzahl v als kontinuierliche Variable an, so kann man den Ausdruck (3) für die Schwingungsterme G_v nach v ableiten:

$$G(v) = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (14)$$

$$\frac{dG(v)}{dv} = \bar{\nu}_e - 2x_e \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (15)$$

Daraus berechnet man für

$$v_{\text{max}} = \frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2} = 67,69 \approx 68 \quad (16)$$

das Maximum der Funktion $G(v)$ zu

$$G(v_{\text{max}}) = 64919 \text{ cm}^{-1}.$$

Diese maximale Schwingungsenergie kann als Unterkannte des Energiekontinuums betrachtet werden, so daß nach Abzug der Nullpunktenergie die Dissoziationsenergie D_0 des Moleküls folgt:

$$D_0 = G(v_{\text{max}}) - G_0 \quad (17)$$

oder

$$D_0 = 63970 \text{ cm}^{-1} = 7,93 \text{ eV} = 765,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

Dies ist keine besonders gute Abschätzung. Die Abweichung vom gemessenen Wert $D_0 = 5,91 \text{ eV}$ liegt vor allem in der Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung in $(v + \frac{1}{2})$ im Ausdruck für die Energien begründet. Die ku-

bischen, quartischen etc. Terme werden jedoch gerade für große Werte von v wichtig; nach der verwendeten Näherung gilt nämlich $G(v) \rightarrow -\infty$ für $v \rightarrow \infty$.

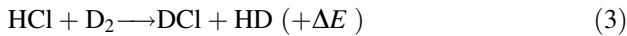
10.6 Die gegebenen Daten erlauben lediglich eine Rechnung in der harmonischen Oszillator-Näherung. Für die Energieterme gilt somit der Ausdruck

$$G_v = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

und daher für die Nullpunktsenergie des Moleküls

$$G_0 = \frac{1}{2} \bar{\nu}_e. \quad (2)$$

Unter der Annahme, daß sich die Moleküle sowohl vor als auch unmittelbar nach der Reaktion im Schwingungs-Grundzustand $v = 0$ befinden, beruht die Energiedifferenz ΔE von Edukten und Produkten allein auf den unterschiedlichen Nullpunktsenergien:



$$\Delta E = G_{0,\text{HCl}} + G_{0,\text{D}_2} - (G_{0,\text{DCI}} + G_{0,\text{HD}}). \quad (4)$$

Mit den angegebenen Werten für die $\bar{\nu}_e$ der einzelnen Moleküle erhält man

$$\Delta E = 129 \text{ cm}^{-1} = 1,54 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

Bei der Reaktion von je einem Mol Ausgangsmolekülen werden also 1,54 kJ Energie frei – die Reaktion ist exotherm.

10.7 Die Kraftkonstante k einer Molekülbindung berechnet man nach dem Modell des harmonischen Oszillators gemäß

$$k = m_r \omega^2 = 4\pi^2 c^2 m_r \bar{\nu}^2. \quad (1)$$

Darin ist m_r die reduzierte Masse des Moleküls und $\bar{\nu}$ die Frequenz der Grundschiwingung. Für die Wasserstoffhalogenide stellt man die folgende Tabelle auf:

	$^1\text{H}^{19}\text{F}$	$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	$^1\text{H}^{81}\text{Br}$	$^1\text{H}^{127}\text{I}$
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	4141,3	2988,9	2649,7	2309,5
$m_r/10^{-27} \text{ kg}$	1,598	1,624	1,653	1,661
$k/\text{N/m}$	968,0	515,7	411,7	314,4

10.8 Das Jodmolekül wird als anharmonischer Oszillator betrachtet, so daß die vibronischen Energieterme gegeben sind durch

$$G_v = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (1)$$

Damit folgt der Abstand $\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1}$ der ersten beiden Schwingungsniveaus

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = \bar{\nu}_e (1 - 2x_e) \quad (2)$$

und mit den angegebenen Werten für die Schwingungskonstante $\bar{\nu}_e$ und die Anharmonizitätskonstante x_e

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 213,71 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Intensität der Schwingungsübergänge mit $\Delta v = 1$ ist proportional zur Besetzung N_v des absorbierenden Zustandes v , da die angeregten Zustände bei niedrigen Temperaturen nahezu unbesetzt sind. Nach Boltzmann folgt somit für das Verhältnis der Intensitäten $I_{0 \rightarrow 1}$ der Grundschiwingungsbande und $I_{1 \rightarrow 2}$ der „heißen Bande“ bei $T = 300 \text{ K}$

$$\frac{I_{1 \rightarrow 2}}{I_{0 \rightarrow 1}} = \frac{N_1}{N_0} = e^{-hc\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1}/kT} \quad (3)$$

(genauer gesagt, gilt dies für jedes Paar äquivalenter Rotations-Schwingungsübergänge) und somit

$$\frac{I_{1 \rightarrow 2}}{I_{0 \rightarrow 1}} = 0,359.$$

10.9 Die beteiligten zweiatomigen funktionellen Gruppen werden in erster Näherung als harmonische Oszillatoren betrachtet. Ihre Schwingungsfrequenz ist dann

$$\omega = 2\pi c \bar{\nu} = \sqrt{\frac{k}{m_r}}. \quad (1)$$

Als weitere Näherung wird angenommen, daß beim Austausch zweier Isotope, z.B. $\text{H} \leftrightarrow \text{D}$, oder zweier in ihrem Bindungsverhalten ähnlicher Atome mit gleicher Elektronenkonfiguration in der äußeren Schale, z.B. $\text{O} \leftrightarrow \text{S}$, die Bindungsstärke unverändert bleibt. Während sich also die reduzierte Masse m_r beim Austausch ändert, bleibt die Kraftkonstante k erhalten. Die Beziehung zwischen der Wellenzahl $\bar{\nu}$ der Schwingung und der reduzierten Masse m_r der funktionellen Gruppen bei konstanter Kraftkonstante lautet dann gemäß (1)

$$\bar{\nu} \propto \frac{1}{\sqrt{m_r}}. \quad (2)$$

Die Frequenz der O–D-Streckschwingung läßt sich aus dem Wert für die O–H-Schwingung abschätzen:

$$\bar{\nu}_{\text{O-D}} \approx \bar{\nu}_{\text{O-H}} \sqrt{\frac{m_{\text{r,OH}}}{m_{\text{r,OD}}}} \quad (3)$$

und mit $\bar{\nu}_{\text{O-H}} = 3600 \text{ cm}^{-1}$:

$$\bar{\nu}_{\text{O-D}} \approx 2620 \text{ cm}^{-1}.$$

Da die Kraftkonstante der C–S-Gruppe allenfalls mit der der C–O-Einfachbindung, nicht jedoch mit derjenigen der C=S-Doppelbindung zu vergleichen ist (unterschiedlicher Bindungscharakter), folgt für ihre Abschätzung:

$$\bar{\nu}_{\text{C-S}} \approx \bar{\nu}_{\text{C-O}} \sqrt{\frac{m_{\text{r,CO}}}{m_{\text{r,CS}}}} \quad (4)$$

und mit $\bar{\nu}_{\text{C-O}} = 1150 \text{ cm}^{-1}$:

$$\bar{\nu}_{\text{C-S}} \approx 1020 \text{ cm}^{-1}.$$

10.10 Mit den gegebenen Daten kann das Problem nur in der harmonischen Oszillator-Näherung gelöst werden.

a) Die Energieniveaus G_v des harmonischen Oszillators sind

$$G_v = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (1)$$

Die Schwingungskonstante $\bar{\nu}_e$ entspricht hierin der Energie der Grundschiwingung des harmonischen Oszillators und kann aus der Kraftkonstante k und der reduzierten Masse $m_r = 1,6266 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ des HCl-Moleküls gemäß

$$\bar{\nu}_e = \frac{\omega_e}{2\pi c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (2)$$

berechnet werden zu

$$\bar{\nu}_e = 2991,3 \text{ cm}^{-1}.$$

Für $v = 0$ ergibt sich die Nullpunktsenergie

$$G_0 = \frac{1}{2} \bar{\nu}_e \quad (3)$$

oder

$$G_0 = 1495,7 \text{ cm}^{-1}.$$

b) Für die Berechnung des Rotations-Schwingungsspektrums benötigt man die Rotationskonstante B . Man bestimmt sie aus der Gleichgewichts-Bindungslänge R_e und der reduzierten Masse m_r gemäß

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c m_r R_e^2} \quad (4)$$

zu

$$B = 10,59 \text{ cm}^{-1}.$$

c) Ohne Berücksichtigung der Zentrifugaldehnung sowie der Schwingungsdehnung gilt für die Energieterme der Zustände mit Schwingungsquantenzahl v und Rotationsquantenzahl J

$$G(v, J) = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B J(J+1). \quad (5)$$

Die Linien des Rotations-Schwingungsspektrums ergeben sich aus den Übergangsenergien zwischen den Zuständen (v'', J'') und (v', J') mit der Konvention $v' > v''$ zu

$$\bar{\nu}(v', v''; J', J'') = G(v', J') - G(v'', J'') \quad (6)$$

$$= \bar{\nu}_e (v' - v'') + B [J'(J'+1) - J''(J''+1)]. \quad (7)$$

Für die Grundschiwingung ist $v' = 1$ und $v'' = 0$, so daß sich (7) vereinfacht zu

$$\bar{\nu}(J', J'') = \bar{\nu}_e + B [J'(J'+1) - J''(J''+1)]. \quad (8)$$

Daraus folgt

für den *P*-Zweig ($J' = J'' - 1$): $\bar{\nu}(J'') = \bar{\nu}_e - 2B J''$

für den *R*-Zweig ($J' = J'' + 1$):

$$\bar{\nu}(J'') = \bar{\nu}_e + 2B (J'' + 1).$$

Daraus erhält man schließlich die jeweils innersten drei Linien von *P*- und *R*-Zweig:

$$P_{(1)}: J'' = 1 \Rightarrow \bar{\nu} = 2970,12 \text{ cm}^{-1}$$

$$P_{(2)}: J'' = 2 \Rightarrow \bar{\nu} = 2948,94 \text{ cm}^{-1}$$

$$P_{(3)}: J'' = 3 \Rightarrow \bar{\nu} = 2927,76 \text{ cm}^{-1}$$

$$R_{(0)}: J'' = 0 \Rightarrow \bar{\nu} = 3012,48 \text{ cm}^{-1}$$

$$R_{(1)}: J'' = 1 \Rightarrow \bar{\nu} = 3033,66 \text{ cm}^{-1}$$

$$R_{(2)}: J'' = 2 \Rightarrow \bar{\nu} = 3054,84 \text{ cm}^{-1}.$$

d) Zwischen dem in (c) berechneten und dem tatsächlich gemessenen Spektrum treten zwei qualitative Unterschiede auf.

Zum einen liegt Chlor in der Natur als Isotopengemisch aus ^{35}Cl und ^{37}Cl im Verhältnis 3:1 vor. Aufgrund der unterschiedlichen reduzierten Massen der beiden Isotopen HCl-Molekülsorten beobachtet man zwei gegeneinander verschobene Spektren im Intensitätsverhältnis 3:1.

Ein weiterer Unterschied liegt in der Schwingungsdehnung begründet. Sie führt dazu, daß die Born-Oppenheimer-Näherung ihre Gültigkeit verliert, da der Kernabstand vom Schwingungszustand abhängt. Die Rotationskonstanten $B_{v'}$ und $B_{v''}$ sind nun verschieden, und die Übergangsenergien aus (7) sind

$$\begin{aligned} \bar{\nu}(v', v''; J', J'') = & \bar{\nu}_e (v' - v'') + B_{v'} J'(J'+1) \\ & - B_{v''} J''(J''+1). \end{aligned} \quad (9)$$

Für den P -Zweig ($J' = J'' - 1$) folgt daraus nach einer einfachen Umformung

$$\bar{\nu}_P = \bar{\nu}_e (v' - v'') - 2B_{v''} (J' + 1) - (B_{v''} - B_{v'}) J' (J' + 1). \quad (10)$$

Weil der Kernabstand im höheren Zustand v' größer ist als im Zustand v'' und daher $B_{v''} > B_{v'}$, rücken die Linien des P -Zweiges mit zunehmendem J' (d.h. in Richtung zur Flanke der Schwingungsbande) weiter auseinander.

Für den R -Zweig ($J' = J'' + 1$) gilt nach (9)

$$\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_e (v' - v'') + 2B_{v''} (J'' + 1) - (B_{v''} - B_{v'}) (J'' + 1)(J'' + 2). \quad (11)$$

Wegen $B_{v''} > B_{v'}$ rücken die Linien im R -Zweig mit zunehmendem J'' näher zusammen, bis sie schließlich auf der Wellenzahlachse umkehren und sich auf das Zentrum der Bande zubewegen. Der R -Zweig besitzt also eine scharfe Kante.

10.11 Die Auswahlregeln für den Rotations-Schwingungs-Übergang $(v'', J'', M_J'') \rightarrow (v', J', M_J')$ mit $M_J = -J, \dots, +J$ lauten

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\Delta J = \pm 1$$

$$\text{und } \Delta M_J = 0, \pm 1.$$

Im P -Zweig ($J' = J'' - 1$) ist der Entartungsgrad des absorbierenden Zustands $2J'' + 1$, da die $M_{J''}$ -Werte von $-J''$ bis $+J''$ laufen. Dagegen kann im Zustand J' die Quantenzahl $M_{J'}$ nur die Werte $-(J'' - 1)$ bis $(J'' - 1)$ annehmen. Für $\Delta M_J = -1, 0$ oder $+1$ gibt es daher jeweils genau $2J'' - 1$ Teilübergänge, so daß insgesamt $6J'' - 3 = 6J' + 3$ Teilübergänge möglich sind.

Im R -Zweig ($J' = J'' + 1$) kann $M_{J'}$ die Werte von $-(J'' + 1)$ bis $(J'' + 1)$ annehmen, und es existieren jeweils $2J'' + 1$ Teilübergänge für $\Delta M_J = -1, 0, +1$. Insgesamt erhält man also $6J'' + 3$ Teilübergänge.

Mit der Definition $J = \min(J', J'')$ treten für beide Zweige $3 \cdot (2J + 1)$ Teilübergänge mit $\Delta M_J = 0, \pm 1$ auf. Wenn jeder Teilübergang den gleichen Beitrag zur Linienintensität leistet, so ist diese dem Produkt aus der Zahl der Teilübergänge und der thermischen Besetzung des absorbierenden Zustands proportional. Das Intensitätsverhältnis einer Linie zur ersten Linie des R -Zweigs ist daher

$$\begin{aligned} \frac{I_{v'', J'' \rightarrow v', J'}}{I_{v'', 0 \rightarrow v', 1}} &= \frac{3(2J + 1)}{3} e^{-\frac{hc}{kT} B_{v''} [J''(J'' + 1) - 0]} \\ &= (2J + 1) e^{-\frac{hc}{kT} B_{v''} J''(J'' + 1)}. \end{aligned}$$

10.12 Wie in Aufgabe 10.10d hergeleitet, ergeben sich die Lagen der Linien im R -Zweig ($J' = J'' + 1$) des Rotations-Schwingungsspektrums eines zweiatomigen Moleküls wie HCl aus

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_R &= \bar{\nu}_e (v' - v'') + 2B_{v''} (J'' + 1) \\ &\quad - (B_{v''} - B_{v'}) (J'' + 1)(J'' + 2). \end{aligned} \quad (1)$$

Mit wachsendem J'' rücken die Linien immer näher zusammen, bis schließlich bei J_K eine Richtungsumkehr auf der Wellenzahlachse erfolgt. J_K ist das Niveau, das die Bandenkante des R -Zweiges bildet.

Der Abstand zweier benachbarter Linien im R -Zweig mit $J'' = J_K$ und $J'' = J_K + 1$ ist

$$\Delta \bar{\nu}_R = \dots = 2B_{v''} - 2(B_{v''} - B_{v'})(J_K + 2). \quad (2)$$

An der Bandenkante wird $\Delta \bar{\nu}_R$ negativ, so daß mit $B_{v''} > B_{v'}$ der Wert der Rotationsquantenzahl J_K berechnet werden kann:

$$J_K > \frac{B_{v''}}{B_{v''} - B_{v'}} - 2. \quad (3)$$

Aus $B_{v''} = B_0$ und $B_{v'} = B_1$ bestimmt man

$$J_K > 32,46 \Rightarrow J_K = 33.$$

Ab $J_K + 1 = 34$ wandern die Linien des R -Zweiges wieder zum Zentrum der Bande zurück. Die zu J_K gehörende Linie bildet die Bandenkante. Aus (1) folgt für die Grundschiwingungsbande

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_R(J_K) &= \bar{\nu}(1, 0) + 2B_0 (J_K + 1) \\ &\quad - (B_0 - B_1) (J_K + 1)(J_K + 2) \end{aligned} \quad (4)$$

und mit dem angegebenen Wert für $\bar{\nu}(1, 0)$ die Bandenkante

$$\bar{\nu}_R(J_K) = 3235,25 \text{ cm}^{-1}.$$

(Zum Vergleich: $\bar{\nu}_R(J_K - 1) = 3234,97 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu}_R(J_K + 1) = 3234,92 \text{ cm}^{-1}$.)

10.13 Beschreibt man ein zweiatomiges Molekül mit dem Modell des anharmonischen Oszillators, so verwendet man oft das Morse-Potential

$$V(R) = D_e (1 - e^{-a(R - R_e)})^2 \quad (1)$$

(R : Kernabstand; R_e : Gleichgewichts-Kernabstand bzw. Gleichgewichts-Bindungslänge). Es gibt den näherungsweise parabolischen Potentialverlauf in der Nähe des Gleichgewichts-Kernabstands wieder und berücksichtigt den Effekt der Kernabstoßung für kleine R und den Übergang in das Kontinuum für große R .

Der Vorfaktor D_e gibt den Abstand zwischen Gleichgewichtspotential und Kontinuumschance an und läßt sich aus der Anharmonizitätskonstante

$$x_e = \frac{\hbar\omega_e}{4D_e} \quad (2)$$

bestimmen zu

$$D_e = \frac{hc\bar{\nu}_e^2}{4x_e\bar{\nu}_e}. \quad (3)$$

Mit den angegebenen Werten für $\bar{\nu}_e$ und $x_e\bar{\nu}_e$ erhält man

$$D_e = 15505 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Parameter a hängt mit D_e und der reduzierten Masse m_r des Moleküls zusammen über

$$a = \omega_e \sqrt{\frac{m_r}{2D_e}} = 2\pi c\bar{\nu}_e \sqrt{\frac{m_r}{2D_e}}. \quad (4)$$

Unter Verwendung der Atommassen $M_H = 1,008 \text{ g/mol}$ und $M_{Rb} = 85,47 \text{ g/mol}$ findet man $m_r = 1,654 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ und damit

$$a = 9,144 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Rotationskonstante B im Gleichgewichtsabstand R_e ergibt sich aus

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c m_r R_e^2} \quad (5)$$

mit den gegebenen Werten zu

$$B = 3,02 \text{ cm}^{-1}$$

und die vom Kernabstand abhängige Rotationskonstante $B(R)$ zu

$$B(R) = \frac{R_e^2}{R^2} B. \quad (6)$$

Folglich gilt für die Rotationsenergie (in cm^{-1})

$$E_{\text{rot}}(R) = B(R) J(J+1) = B R_e^2 J(J+1) \cdot \frac{1}{R^2}. \quad (7)$$

Das effektive Potential des rotierenden anharmonischen Oszillators RbH setzt sich schließlich additiv zusammen aus dem reinen Morse-Potential und der Rotationsenergie:

$$V_{\text{eff}}(R) = V(R) + E_{\text{rot}}(R). \quad (8)$$

Mit wachsender Rotationsquantenzahl J wird die Bindung geschwächt, bis sie schließlich instabil wird. Dieses Phänomen liegt darin begründet, daß mit abnehmendem Kernabstand die Rotationsenergie zunimmt, während für

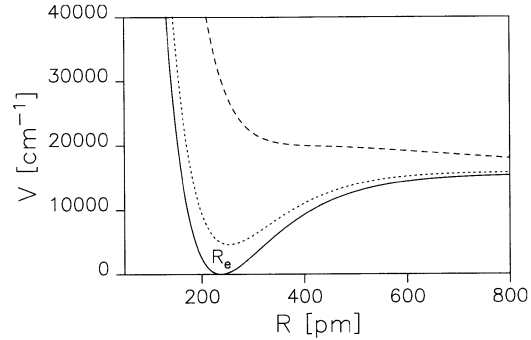


Abb. L.21. Graphische Auftragung des (effektiven) Potentials des anharmonischen Oszillators RbH

--- $J = 100$
 $J = 40$
 — $J = 0$

$R > R_e$ die potentielle (Morse-) Energie abnimmt. Ab einem bestimmten Wert für J existiert kein Minimum des additiv gebildeten effektiven Potentials mehr, Abb. L.21.

10.14 a) Die Lagen der Schwingungsniveaus des anharmonischen Oszillators $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ werden beschrieben durch

$$G_v = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (1)$$

Daraus ergeben sich die Übergangsenergien (Auswahlregel $\Delta v = 1$) zu

$$\bar{\nu}_{v \rightarrow v+1} = G_{v+1} - G_v = \bar{\nu}_e [1 - 2x_e(v+1)]. \quad (2)$$

Eine numerische Anpassung der Funktion $G(v)$ an die gegebenen Energiewerte liefert als Anpassungsparameter die Schwingungskonstante $\bar{\nu}_e$ und die Anharmonizitätskonstante x_e , Abb. L.22 und L.23.

Die so berechnete Funktion G_v zeigt deutlich, daß mit zunehmender Schwingungsquantenzahl v die Abstände zwischen benachbarten Niveaus kleiner werden.

Die Werte für $\bar{\nu}_e$ und x_e können ebenso aus einer Auftragung der Daten für $\bar{\nu}_{v \rightarrow v+1}$ und dem Anpassen einer Gerade gewonnen werden. Auch eine rein algebraische Lösung des überbestimmten Gleichungssystems ist einfach möglich.

Die Anharmonizitätskonstante x_e ist mit dem Abstand D_e zwischen dem Energieminimum des Morse-Potentials und der Kontinuumschance sowie mit der Schwingungskonstante $\bar{\nu}_e$ verknüpft gemäß

$$x_e = \frac{\hbar\omega_e}{4D_e} = \frac{hc\bar{\nu}_e}{4D_e}. \quad (3)$$

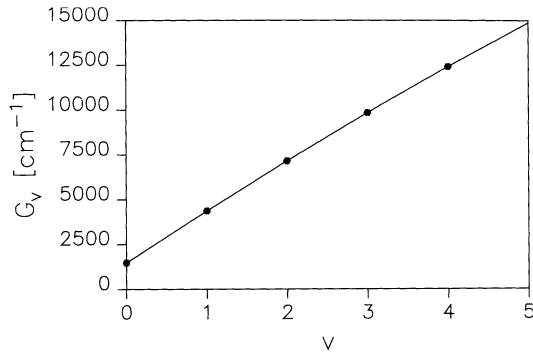


Abb. L.22. Graphische Auftragung der Energiewerte G_v : Meßpunkte und Anpassungskurve (Anpassungsparameter: Schwingungskonstante $\bar{\nu}_e = 2989,74 \text{ cm}^{-1}$; Anharmonizitätskonstante $x_e = 0,0174$)

Daraus kann die Dissoziationsenergie D_0 berechnet werden, wenn man von D_e die Nullpunktsenergie G_0 des Oszillators subtrahiert:

$$D_0 = D_e - hc G_0 = \frac{hc\bar{\nu}_e}{4x_e} - hc G_0 \quad (4)$$

und mit den oben ermittelten Werten folgt

$$D_0 = 8,239 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 5,14 \text{ eV} = 41474 \text{ cm}^{-1}.$$

b) Da die Morse-Potentialkurven isotoper Moleküle in erster Näherung identisch sind, sind die Werte für das Potentialminimum D_e , den Gleichgewichts-Kernabstand R_e und die mit dem Potentialparameter a verknüpfte Kraftkonstante k der Bindung für das deuterierte $^2\text{D}^{35}\text{Cl}$ dieselben wie für $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$. Es unterscheiden sich jedoch die reduzierten Massen der beiden isotopen Moleküle (im folgenden wird für HCl der Index 1 verwendet, für DCl der Index 2):

$$m_{r,^1\text{H}^{35}\text{Cl}} = 1,6266 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \equiv m_1$$

$$m_{r,^2\text{D}^{35}\text{Cl}} = 3,1623 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \equiv m_2.$$

Wegen identischer Kraftkonstanten findet man

$$k = m_1 \omega_{e,1}^2 = m_2 \omega_{e,2}^2. \quad (5)$$

Daraus gewinnt man das Verhältnis der Schwingungskonstanten:

$$\frac{\bar{\nu}_{e,2}}{\bar{\nu}_{e,1}} = \frac{\omega_{e,2}}{\omega_{e,1}} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \equiv \gamma \quad (6)$$

und mit

$$\gamma = 0,7172$$

die Schwingungskonstante $\bar{\nu}_{e,2}$ für DCl:

$$\bar{\nu}_{e,2} = 2144,23 \text{ cm}^{-1}.$$

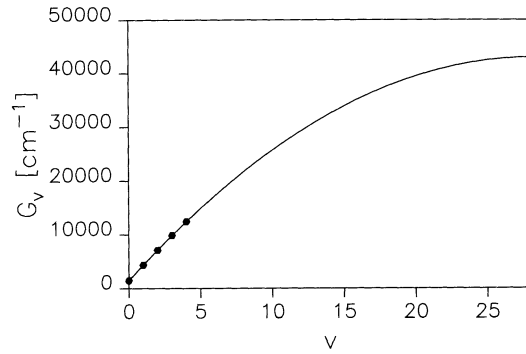


Abb. L.23. Extrapolation der angepaßten Funktion G_v bis zum Maximum

Das schwere Isotop schwingt also langsamer als das leichte.

Die Anharmonizitätskonstante erschließt man sich aus (3) mit $D_{e,2} = D_{e,1}$, so daß

$$\frac{x_{e,2}}{x_{e,1}} = \frac{\omega_{e,2}}{\omega_{e,1}} = \gamma \quad (7)$$

und somit für DCl

$$x_{e,2} = 0,0125.$$

Das schwere Isotop wird bei der Schwingung weniger stark aus der Ruhelage ausgelenkt, es bewegt sich nicht so weit auf den flachen Teil des Morse-Potentials wie das leichte Isotop; es spürt daher eine geringere Anharmonizität.

Die Rotationskonstanten B verhalten sich umgekehrt proportional zu den Trägheitsmomenten und wegen identischem Gleichgewichts-Kernabstand auch zu den reduzierten Massen der isotopen Moleküle:

$$\frac{B_2}{B_1} = \frac{m_1}{m_2} = \gamma^2. \quad (8)$$

Mit dem für HCl gegebenen B_1 erhält man B_2 für DCl:

$$B_2 = 5,45 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Rotationsstruktur des schweren Moleküls ist demnach enger als die des leichten.

c) Aus (1) leitet man für $v = 0$ die Nullpunktsenergie $G_{0,2}$ des anharmonischen Oszillators DCl ab:

$$G_{0,2} = \frac{1}{2} \bar{\nu}_{e,2} \left(1 - \frac{1}{2} x_{e,2} \right). \quad (9)$$

Unter Verwendung der in (b) berechneten Werte erhält man

$$G_{0,2} = 1065,41 \text{ cm}^{-1}$$

und somit bei konstantem D_e die Dissoziationsenergie $D_{0,2}$ von DCl:

$$D_{0,2} = D_e - G_{0,2} \quad (10)$$

$$D_{0,2} = 8,32 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 5,19 \text{ eV} = 41891 \text{ cm}^{-1}.$$

Man kann die Differenz der Dissoziationsenergien der beiden isotopen Moleküle zur Laser-photochemischen Isotopentrennung nutzen. Ein Isotopengemisch HCl/DCl wird mit intensivem Laserlicht bei ca. $41700 \text{ cm}^{-1} \triangleq 240 \text{ nm}$ angeregt; dies ist z.B. mit einem frequenzverdoppelten Farbstofflaser möglich. Da die Energie der Photonen zwischen den Dissoziationsenergien der beiden Isotope liegt, reicht sie aus, um die HCl-Bindung zu spalten, während das DCl-Molekül stabil bleibt. Man kann nun mit weiteren Trennverfahren die verbliebenen DCl-Moleküle aussortieren.

10.15 Das SO_2 -Molekül weist drei Normalschwingungen auf, die denen des Wassermoleküls ähnlich sind. Da sich jeweils das Dipolmoment des Moleküls ändert, sind alle Schwingungsmoden IR-aktiv. Bei der symmetrischen Schwingungsmoden $\bar{\nu}_1$ ändern sich in erster Näherung nur die Bindungslängen, während der Bindungswinkel Θ gleichbleibt. Dagegen oszilliert bei der Mode $\bar{\nu}_2$ hauptsächlich die Normalkoordinate Θ , und die Bindungslängen ändern sich nur wenig.

In mehratomigen Molekülen können Schwingungen die Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion verändern. Die elektronischen Übergangsdipolmomente enthalten daher gekoppelte elektronisch/vibronische Matricelemente, und ein großer Wert des vibronischen Überlappungsintegrals führt zu intensiven Linien.

Im Falle des SO_2 ist der Überlapp der „Biegeschwingung“ $\bar{\nu}_2$ mit der geometrischen Änderung zwischen Grund- und Anregungszustand am größten (der Bindungswinkel Θ ändert sich, die Bindungslängen bleiben gleich). Dem 0-0-Übergang wird also eine intensive Schwingungsprogression mit Linienabstand $\bar{\nu}_2$ folgen. Obwohl auch die anderen Schwingungsmoden IR-aktiv sind, werden sie mit geringerer Intensität beobachtet.

Kapitel 11

11.1 Drehimpuls und Born-Oppenheimer Näherung

Wir betrachten 3-atomiges Molekül:

$$H = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \Delta_j + V(\mathbf{R}_{31}, \mathbf{R}_{32}); \quad \mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j. \quad (1)$$

V sei invariant gegenüber gleichzeitiger Rotation der \mathbf{R}_{ij} . Gesamtdrehimpuls:

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i = \sum \text{Kerndrehimpulse.} \quad (2)$$

Gesamtimpuls:

$$\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{P}_i = \sum \text{Kernimpulse} \quad (3)$$

und

$$\mathbf{L}_i = \mathbf{R}_i \times \mathbf{P}_i \quad (4)$$

und

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_i} + V = H_0 + V. \quad (5)$$

Wir betrachten den Kommutator:

$$[H_0, \mathbf{L}] = \sum_{ij} \frac{1}{2m_i} [\mathbf{P}_i^2, \mathbf{L}_j]. \quad (6)$$

Für $i = j$ und das Beispiel L_z finden wir (ohne Index)

$$\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right), \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] f(x, y, z) = 0. \quad (7)$$

Für $i \neq j$ gilt

$$[\mathbf{P}_i, \mathbf{L}_j] = P_i L_j - L_j P_i = 0 \quad \text{wegen verschiedener Kerne.} \quad (8)$$

$$[H_0, \mathbf{L}] = 0. \quad (9)$$

Wir betrachten

$$[V, \mathbf{L}]. \quad (10)$$

Wegen Rotationsinvarianz vertauscht V mit den Drehoperatoren $D(\alpha, \beta, \gamma) = D_z(\alpha) D_y(\beta) D_x(\gamma)$, wobei

$$D(\varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar} L_z \alpha} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} L_y \beta} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} L_x \gamma}. \quad (11)$$

Fassen wir α, β, γ als infinitesimale Größen auf, so folgt hieraus auch

$$[V, \mathbf{L}] = 0, \quad (12)$$

wie man durch Entwicklung von (11) zeigen kann.

Kapitel 12

12.1 Da das H_2 -Molekül kein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzt, kann das reine Rotationsspektrum nicht als Mikrowellen-Absorptionsspektrum beobachtet werden. Man verwendet vielmehr die Raman-Spektroskopie.

Voraussetzung für die Raman-Aktivität des Moleküls ist eine Änderung der Polarisierbarkeit bei der Rotation. Da die Länge jeder Hauptachse i des Polarisierbarkeitsellipsoids proportional ist zu $1/\sqrt{\alpha_i}$ (α_i : Polarisierbarkeit in Richtung i), sind seine Schnittflächen senkrecht zur Molekülachse kreisförmig. Der Schnitt mit einer Ebene, die die Molekülachse enthält, ist dagegen für nicht kugelsymmetrische Moleküle stets eine nicht entartete Ellipse. Bei der Rotation des Moleküls um eine Achse, die nicht die Molekülachse ist, ändert sich daher die Polarisierbarkeit in der Polarisierungsebene des anregenden Lichts, so daß das reine Rotationsspektrum mit Hilfe der Raman-Spektroskopie aufgenommen werden kann.

Die Rotationszustände des Moleküls sind in erster Näherung gegeben durch

$$F_J = B J(J+1). \quad (1)$$

Im Raman-Spektrum lautet die Auswahlregel für optische Übergänge $\Delta J = \pm 2$; der Abstand der Linien vom Bandenursprung ist somit

$$\bar{\nu}_J = \bar{\nu}_{J \rightarrow J+2} = B(4J+6) \quad (2)$$

und der Abstand zweier benachbarter Rotations-Ramanlinien

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{J+1} - \bar{\nu}_J = 4B. \quad (3)$$

Die Rotationskonstante

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta} = \frac{h}{8\pi^2 c m_r R_e^2} \quad (4)$$

berechnet man mit der Atommasse $m_H = 1,673 \cdot 10^{-27}$ kg, der reduzierten Masse $m_r = \frac{1}{2} m_H$ und der Gleichgewichts-Bindungslänge $R_e = 0,7414 \text{ \AA}$ zu

$$B = 60,829 \text{ cm}^{-1}.$$

Aus (3) folgt der Abstand benachbarter Spektrallinien:

$$\Delta \bar{\nu} = 243,3 \text{ cm}^{-1}.$$

12.2 Jedes Molekül, dessen Polarisierbarkeitsellipsoid im Grundzustand keine Kugelgestalt aufweist (sphärische Kreisel), zeigt ein reines Rotations-Ramanspektrum, da sich bei der Rotation die Polarisierbarkeit in der Polarisierungsebene des anregenden Lichts ändert.

Mit Ausnahme der Moleküle CH_4 und SF_6 , die jeweils sphärische Symmetrie besitzen, beobachtet man für alle angegebenen Moleküle ein reines Rotations-Ramanspektrum.

12.3 Ändert sich bei einer Schwingung das elektrische Dipolmoment des Moleküls, so ist sie IR-aktiv. Eine Schwin-

gungsmoden ist dagegen Raman-aktiv, wenn sie eine periodische Änderung der Polarisierbarkeit hervorruft.

Bei Molekülen mit Inversionszentrum verhalten sich IR-aktive und Raman-aktive Schwingungsmoden komplementär: eine Schwingung ist entweder IR-aktiv oder Raman-aktiv.

Damit ergibt sich folgendes Verhalten:

N_2 :	nur Raman-aktiv.
C_2H_4 :	ebene Struktur mit Inversionszentrum: Raman und IR komplementär.
CH_3OH :	kein Inversionszentrum, Dipolmoment und Polarisierbarkeit ändern sich, daher sowohl Raman als auch IR.
HD:	lediglich unterschiedliche Isotope, Verhalten wie homonukleares zweiatomiges Molekül: nur Raman-aktiv.
CCl_4 :	tetraedrische Struktur, kein Inversionszentrum: Raman-aktiv; asymmetrische Biege- und Streckschwingungen auch IR-aktiv.
CS_2 :	linear, Inversionszentrum: Raman und IR komplementär.
SO_2 :	gewinkelt, kein Inversionszentrum: sowohl Raman als auch IR.
NH_3 :	pyramidenförmig: sowohl Raman als auch IR.
BeCl_2 :	existiert in der Gasphase bei $T > 750^\circ\text{C}$ als lineares Molekül mit Inversionszentrum: Raman und IR komplementär.
CH_3COCH_3 :	kein Inversionszentrum: sowohl Raman als auch IR.
$(\text{CO})_5\text{Re} - \text{Re}(\text{CO})_5$:	Inversionszentrum: Raman und IR komplementär.

12.4 Das Ammoniakmolekül NH_3 ist ein symmetrischer Kreisel, dessen Symmetrieachse durch das N-Atom verläuft. Die beiden Hauptträgheitsmomente senkrecht und parallel zur Symmetrieachse besitzen die Werte

$$\Theta_{\perp} = 2,86 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2 \quad \text{und} \quad \Theta_{\parallel} = 4,38 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2.$$

Die Rotationskonstanten B und C berechnen sich daraus gemäß

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta_{\perp}} \quad \text{und} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\frac{1}{\Theta_{\parallel}} - \frac{1}{\Theta_{\perp}} \right) \quad (1)$$

zu $B = 9,78 \text{ cm}^{-1}$ und $C = -3,39 \text{ cm}^{-1}$.

Für die Lage der Rotationsniveaus gilt

$$F(J, K) = B J(J+1) + C K^2 \quad \text{mit} \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J. \quad (2)$$

Hierbei beschreibt die Quantenzahl J den Gesamtdrehimpuls des Moleküls, während K sich auf die Rotation um die Symmetrieachse bezieht:

$$|L_{\parallel}| = \hbar K. \quad (3)$$

Die Rotation um die Kreiselachse ist nicht Raman-aktiv, da sich dabei die Polarisierbarkeit des Moleküls nicht ändert. Als erste Auswahlregel für Ramanübergänge von symmetrischen Kreiselmolekülen folgt daraus

$$\Delta K = 0. \quad (4)$$

Für die Änderung der Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses gilt dagegen

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \quad \text{für } K \neq 0, \quad (5)$$

$$\Delta J = \pm 2 \quad \text{für } K = 0. \quad (6)$$

Im Spezialfall des symmetrischen Kreisels sind also für alle Rotationszustände $J \neq 0$ Ramanübergänge mit $\Delta J = \pm 1$ erlaubt. Das Ramanspektrum stellt eine Überlagerung aus den beiden Teilspektren mit $\Delta J = \pm 1$ (P - und R -Zweig) und $\Delta J = \pm 2$ (O - und S -Zweig) dar.

Sind J' und J'' die Rotationsniveaus des Moleküls vor und nach dem Raman-Streuprozess mit $\Delta J = J'' - J'$, so folgt aus (2) unter Beachtung der Auswahlregeln (4–6) die reine Rotations-Ramanverschiebung $\Delta \bar{\nu} = F_{J''} - F_{J'}$ des gestreuten Lichts gegenüber dem Primärlicht für die

Stokes-Linien:

S -Zweig:

$$\Delta J = +2 \Rightarrow \Delta \bar{\nu} = -B(4J' + 6) \quad (J' = 0, 1, 2, \dots)$$

R -Zweig:

$$\Delta J = +1 \Rightarrow \Delta \bar{\nu} = -2B(J' + 1) \quad (J' = 1, 2, 3, \dots)$$

Anti-Stokes-Linien:

O -Zweig:

$$\Delta J = -2 \Rightarrow \Delta \bar{\nu} = B(4J' - 2) \quad (J' = 2, 3, 4, \dots)$$

P -Zweig:

$$\Delta J = -1 \Rightarrow \Delta \bar{\nu} = 2BJ' \quad (J' = 2, 3, 4, \dots).$$

Die Wellenlänge des Primärlichts (N_2 -Laser) liegt bei $336,732 \text{ nm} \hat{=} 29697,2 \text{ cm}^{-1}$. Für die innersten Ramanlinien erhält man die folgenden Lagen:

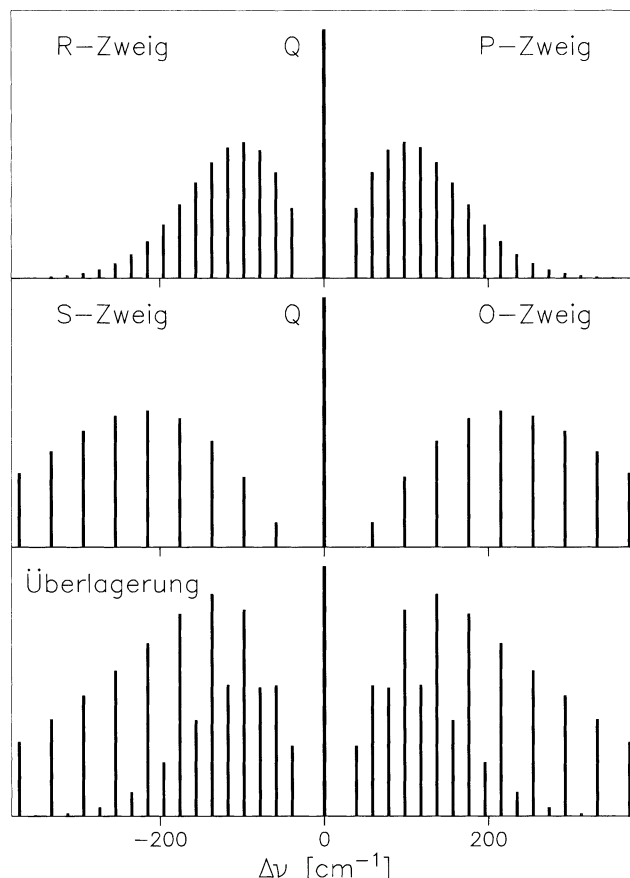
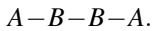


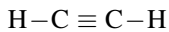
Abb. L.24. Rotations-Ramanspektrum des symmetrischen Kreiselmoleküls NH_3 : Überlagerung aus den beiden Serien mit $\Delta J = \pm 1$ (oben: R - und P -Zweig) und $\Delta J = \pm 2$ (Mitte: S - und O -Zweig). Unten: überlagertes Spektrum; jede zweite Linie von R - und P -Zweig fällt mit einer Linie von S - und O -Zweig zusammen. Dadurch ergeben sich alternierende Linienintensitäten

$J' =$		0	1	2	3
Stokes:	S -Zweig	29638,5 cm^{-1} 337,39 nm	29599,4 cm^{-1} 337,84 nm	29560,3 cm^{-1} 338,29 nm	29521,2 cm^{-1} 338,73 nm
	R -Zweig		29658,1 cm^{-1} 337,17 nm	29638,5 cm^{-1} 337,39 nm	29619,0 cm^{-1} 337,62 nm
Anti-Stokes:	O -Zweig			29755,9 cm^{-1} 336,06 nm	29795,0 cm^{-1} 335,62 nm
	P -Zweig			29736,3 cm^{-1} 336,28 nm	29755,9 cm^{-1} 336,06 nm

12.5 a) IR- und Raman-Linien treten nicht gemeinsam auf, sie sind komplementär (vgl. Aufgabe 12.3). Daraus kann man schließen, daß das Molekül A_2B_2 ein Inversionszentrum besitzt. Weil eine IR-Linie mit PR-Struktur existiert, muß es sich außerdem um ein lineares Molekül handeln. Die allgemeine Strukturformel lautet also



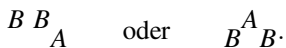
Die Anzahl der Normalschwingungen ist $f = 3N - 5 = 7$, wobei jedoch zweimal zwei Biegeschwingungen entartet sind; es bleiben fünf nichtäquivalente Schwingungen. Da die beiden energiereichsten Moden im Bereich der C–H-Streckschwingungen liegen, werden die angegebenen Frequenzen den Normalschwingungen des Moleküls



zugeordnet:

- | | | | |
|--------------------------|---|-----------------------|---|
| 1) 3374 cm^{-1} | $\leftarrow \rightarrow \leftarrow \rightarrow$ | Raman-aktiv | symmetr. Streck-schwingung C–H |
| 2) 3287 cm^{-1} | $\leftarrow \rightarrow \rightarrow \leftarrow$ | IR-aktiv (PR) | asymmetr. Streck-schwingung C–H |
| 3) 1973 cm^{-1} | $\leftarrow \rightarrow \rightarrow \leftarrow$ | Raman-aktiv | symmetr. Streck-schwingung C \equiv C |
| 4) 729 cm^{-1} | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ | IR-aktiv (PQR) | Biegeschwingung |
| 5) 612 cm^{-1} | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ | Raman-aktiv (schwach) | Biegeschwingung. |

b) Da eine der Schwingungen sowohl IR- als auch Raman-aktiv ist, kann in dem Molekül AB_2 kein Inversionszentrum vorliegen. Aufgrund der komplizierten Struktur der Infrarotbanden muß es sich um ein gewinkeltes Molekül handeln:



Beide Strukturen führen zu drei Schwingungsmoden. Aus Angaben über die Polarisierung von Ramanlinien erhält man Aufschluß darüber, ob es sich um eine symmetrische oder asymmetrische Schwingungsform handelt: bei einem symmetrischen Molekül führt eine symmetrische Schwingung zur isotropen Verformung des Polarisierbarkeitsellipsoids, so daß polarisiertes Primärlicht nach der Raman-Streuung immer noch polarisiert ist. Asymmetrische Schwingungen verursachen eine anisotrope Verformung des Polarisierbarkeitsellipsoids und bewirken, daß die Moleküle willkürlich orientiert sind, eine Depolarisierung des gestreuten Lichts.

Die beiden energiereichsten Schwingungen liegen im Bereich der O–H-Streckschwingung, so daß die beobachteten Moden dem Molekül



zugeordnet werden:

- | | | | |
|--------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1) 3756 cm^{-1} | $\nearrow \searrow$ | IR-aktiv | asymmetrische Streck-schwingung |
| 2) 3652 cm^{-1} | $\nearrow \nwarrow$ | IR- und Raman-aktiv (polarisiert) | symmetrische Streck-schwingung |
| 3) 1595 cm^{-1} | $\searrow \swarrow$ | IR-aktiv | Biegeschwingung. |

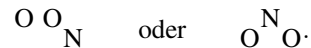
Die Frequenzen der Biegeschwingungen sind im allgemeinen niedriger als die der Streckschwingungen; auch wenn sie prinzipiell Raman-aktiv sind, ist die Intensität der Linien oft so schwach, daß sie nicht beobachtet werden.

12.6 Da bei beiden Molekülen Schwingungsmoden existieren, die sowohl IR- als auch Raman-aktiv sind (d.h. IR- und Raman-aktive Moden sind nicht komplementär), kann weder N_2O noch NO_2 ein Inversionszentrum besitzen.

Wegen der PR-Struktur seiner IR-Banden muß N_2O linear sein. Als mögliche Struktur verbleibt somit allein



Dagegen deutet die komplexe Rotationsstruktur der IR-Banden von NO_2 darauf hin, daß dieses Molekül nicht linear ist. Aufgrund der verfügbaren Informationen lassen sich zwei mögliche Molekülstrukturen angeben:



12.7 Bei zweiatomigen homonuklearen Molekülen besitzt der Kernspin I der beiden identischen Kerne A und B ($I = I_A = I_B$) einen Einfluß auf die Statistik, d.h. auf die Häufigkeit, mit der einzelne Molekülzustände vorkommen.

Unter der Annahme entkoppelter Teilbewegungen läßt sich die Gesamtwellenfunktion des Moleküls als Produktzustand schreiben:

$$\Psi(\mathbf{r}_A, \sigma_A, \mathbf{r}_B, \sigma_B, \mathbf{r}_i, \sigma_i) = \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & \Psi^{KS}(\sigma_A, \sigma_B) \Psi^{ES}(\sigma_i) \Psi^{el}(R, \mathbf{r}_i) R^{-1} \Psi^{vib}(R) \Psi^{rot}(\vartheta, \varphi) \\ & = \Psi^{KS}(\sigma_A, \sigma_B) \Psi^R(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, \mathbf{r}_i, \sigma_i) \end{aligned} \quad (2)$$

mit $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, \mathbf{r}_i$: Koordinaten der Kerne A und B und der Elektronen i im Schwerpunktsystem;

R : Kernabstand;

Ψ^{KS} : Kernspinzustand;

Ψ^{ES} : Elektronenspinzustand;

Ψ^{el} : Lösung der Schrödingergleichung für das Zweizentrenproblem mit fixierten Kernen (Born-Oppenheimer-Näherung);

Ψ^{vib} : Zustand des harmonischen Oszillators;

Ψ^{rot} : Zustand des starren Rotators.

Bei *Vertauschung der identischen Kerne A und B* multipliziert sich Ψ^{KS} mit dem Faktor $(-1)^K$, die „Restwellenfunktion“ Ψ^R mit dem Faktor $(-1)^Q$. Die Parität der Gesamtwellenfunktion, also ihr Verhalten unter Kernaustausch $A \leftrightarrow B$, läßt sich mathematisch beschreiben durch

$$\Psi(\mathbf{r}_B, \sigma_B, \mathbf{r}_A, \sigma_A, \mathbf{r}_i, \sigma_i) = (-1)^{K+Q} \Psi(\mathbf{r}_A, \sigma_A, \mathbf{r}_B, \sigma_B, \mathbf{r}_i, \sigma_i). \quad (3)$$

Da die Parität der Wellenfunktion von inneren Wechselwirkungen (Kopplungen) unabhängig ist, kann sie aus dem Produktzustand (1) bestimmt werden [bei Kopplung: Entwicklung der Wellenfunktion nach Produktzuständen mit gleichem $(-1)^{K+Q}$].

Das Verhalten von Ψ gegenüber der *Inversion* der Ortsvektoren aller Teilchen beschreibt die Parität $(-1)^P$ (oberer Index am Termsymbol: + für $P = 0$ oder – für $P = 1$). Weil Spins axiale Vektoren sind, bleiben sie bei der Inversion erhalten, so daß die Spinwellenfunktionen Ψ^{KS} und Ψ^{ES} positive Parität besitzen. Während die Schwingungswellenfunktion $R^{-1} \Psi^{vib}$ nur vom Betrag R des Kernabstands abhängt und somit bei der Inversion unverändert bleibt, multipliziert sich die Rotationsfunktion Ψ^{rot} im Zustand J mit $(-1)^J$. Schließlich denkt man sich für die elektronische Eigenfunktion Ψ^{el} die Inversion aus zwei nacheinander ausgeführten Symmetrieeoperationen zusammengesetzt: die erste Teiloperation, eine Drehung des Moleküls um 180° um eine zur Molekülachse senkrechte Drehachse durch den Schwerpunkt, läßt Ψ^{el} unbeeinflusst; die nachfolgende Spiegelung an einer Ebene, die senkrecht zur Drehachse steht und die Kerne enthält, verändert die Relativkoordinaten und bedingt eine Änderung von Ψ^{el} um den Faktor $(-1)^S$.

Die Parität des Gesamtzustands unter Inversion ist somit

$$(-1)^P = (-1)^{J+S}. \quad (4)$$

Da sich die Indizes + und – am Termsymbol auf den rotatorischen Grundzustand $J = 0$ beziehen, gilt

$$(-1)^S = +1 \iff S = 0 \quad \text{für } +, \quad (5)$$

$$(-1)^S = -1 \iff S = 1 \quad \text{für } -. \quad (6)$$

Um das Verhalten der „Restwellenfunktion“ Ψ^R [ohne Kernspins, vgl. (1),(2)] bei *Vertauschung der Kernorte* zu verstehen, zerlegt man auch diese Operation in zwei aufeinanderfolgende Symmetrieeoperationen: zunächst multipliziert sich Ψ^R bei der Inversion aller Teilchen mit $(-1)^P$. Bei der nachfolgenden Inversion der Elektronen alleine kommt der Faktor $(-1)^\pi$ hinzu; er wird im Term-

symbol durch den unteren Index g (für $\pi = 0$) oder u (für $\pi = 1$) gekennzeichnet. Die beiden Teiloperationen zusammen bewirken eine Vertauschung der Kerne, während die Elektronen unberührt bleiben. Die Parität von Ψ^R bei Vertauschung der Kerne ist somit unter Berücksichtigung von (4)

$$(-1)^Q = (-1)^{P+\pi} = (-1)^{J+S+\pi}. \quad (7)$$

Zu untersuchen bleibt schließlich das Verhalten der *Kernspinwellenfunktion* Ψ^{KS} *beim Austausch der identischen Kerne A und B* mit den Kernspins $I_A = I_B = I$ und den magnetischen Kernspinquantenzahlen $M_I = -I, \dots, I$. Der gesamte Kernspin des Moleküls ergibt sich aus der Vektoraddition der beiden Einzelspins und kann die Werte

$$I_{ges} = 2I, 2I - 1, \dots, 0 \quad (8)$$

annehmen. Aus der quantenmechanischen Analyse (vgl. Aufgabe 12.8) erhält man die symmetrischen und antisymmetrischen Zustände mit positiver bzw. negativer Parität $(-1)^K$:

für ganzzahlige I :

$$\begin{array}{ll} I_{ges} = 2I, 2I - 2, \dots, 0 & \text{symmetrisch} \\ I_{ges} = 2I - 1, 2I - 3, \dots, 1 & \text{antisymmetrisch} \end{array}$$

für halbzahlige I :

$$\begin{array}{ll} I_{ges} = 2I, 2I - 2, \dots, 1 & \text{symmetrisch} \\ I_{ges} = 2I - 1, 2I - 3, \dots, 0 & \text{antisymmetrisch.} \end{array}$$

Jeder Zustand I_{ges} ist $(2I_{ges}+1)$ -fach entartet; daraus ermittelt man das *Verhältnis der statistischen Gewichte von antisymmetrischen zu symmetrischen Kernspinzuständen* (vgl. Aufgabe 12.10):

$$\frac{g_a}{g_s} = \frac{I}{I+1}. \quad (9)$$

a) *Kernspin* $I = 0$

Weil Kerne mit ganzzahligem Spin Bosonen sind, muß die Gesamtwellenfunktion Ψ symmetrisch sein unter Vertauschung der Kerne, d.h. mit (3) und (7):

$$(-1)^{K+Q} = (-1)^{K+J+S+\pi} \stackrel{!}{=} +1. \quad (10)$$

Es existiert nur der symmetrische Kernspinzustand $I_{ges} = 0$, so daß

$$(-1)^K = +1. \quad (11)$$

Aus (10) und (11) folgt

$$(-1)^Q = (-1)^{J+S+\pi} \stackrel{!}{=} +1. \quad (12)$$

Nun folgt mit (5) und (6)

- für gerade Elektronenterme (Index g):
 $\pi = 0 \Rightarrow (-1)^{J+s} \stackrel{!}{=} +1$
 \Rightarrow für Terme mit positiver Parität (Index +):
 $s = 0 \Rightarrow (-1)^J \stackrel{!}{=} +1$
 nur Rotationszustände mit geradem J existieren.
 Bsp.: $^1\Sigma_g^+$, $^1\Pi_g^+$
- \Rightarrow für Terme mit negativer Parität (Index -):
 $s = 1 \Rightarrow (-1)^J \stackrel{!}{=} -1$
 nur Rotationszustände mit ungeradem J existieren.
 Bsp.: $^1\Sigma_g^-$, $^3\Sigma_g^-$, $^1\Pi_g^-$
- für ungerade Elektronenterme (Index u):
 $\pi = 1 \Rightarrow (-1)^{J+s} \stackrel{!}{=} -1$
 \Rightarrow für Terme mit positiver Parität (Index +):
 $s = 0 \Rightarrow (-1)^J \stackrel{!}{=} -1$
 nur Rotationszustände mit ungeradem J existieren.
 Bsp.: $^1\Sigma_u^+$, $^1\Pi_u^+$
- \Rightarrow für Terme mit negativer Parität (Index -):
 $s = 1 \Rightarrow (-1)^J \stackrel{!}{=} +1$
 nur Rotationszustände mit geradem J existieren.
 Bsp.: $^1\Sigma_u^-$, $^1\Pi_u^-$.

Für Terme mit $A > 0$ (Π -Terme) sind jeweils zwei Zustände mit Parität + und – bei gleichem J entartet; es kommen daher alle J vor.

b) Kernspin $I = 1$

Die Kerne sind wiederum Bosonen, so daß auch hier die Gesamtwellenfunktion symmetrisch sein muß:

$$(-1)^{\kappa+q} = (-1)^{\kappa+J+s+\pi} \stackrel{!}{=} +1. \quad (13)$$

Es ist nun zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Kernspinzuständen zu unterscheiden:

- $I_{\text{ges}} = 2, 0$: Ψ^{KS} symmetrisch,
 $(-1)^{\kappa} = +1 \Rightarrow (-1)^q \stackrel{!}{=} +1$ [vgl. (12)].
 Entartungsgrad: $5 + 1 = 6$.
- $I_{\text{ges}} = 1$: Ψ^{KS} antisymmetrisch,
 $(-1)^{\kappa} = -1 \Rightarrow (-1)^q \stackrel{!}{=} -1$
 Entartungsgrad: 3.

Das Verhältnis der statistischen Gewichte von antisymmetrischen zu symmetrischen Kernspinzuständen ist, wie nach (9) zu erwarten,

$$\frac{g_a}{g_s} = \frac{1}{2}. \quad (14)$$

Für die einzelnen Elektronenterme ist das Ergebnis wie in (a), jedoch sind die Besetzungsverhältnisse zwischen Rotationszuständen mit geradem und ungeradem J nicht 1:0 bzw. 0:1 (erlaubte/verbotene Zustände), sondern 2:1 bzw. 1:2. Die Zustände, die in (a) ausschließlich existieren, sind hier doppelt so stark besetzt wie die in (a) fehlenden Zustände.

12.8 Von zwei Drehimpulsen j_1 und j_2 wird der Drehimpulsraum $\varepsilon(j_1, j_2)$ aufgespannt. Die Zustände $|J, M\rangle$ sind Eigenvektoren zu den Operatoren \mathbf{J}^2 und J_z :

$$\mathbf{J}^2 |J, M\rangle = J(J+1) \hbar^2 |J, M\rangle \quad (1)$$

$$J_z |J, M\rangle = M \hbar |J, M\rangle \quad (2)$$

und zusätzlich, wie alle Vektoren des Raumes $\varepsilon(j_1, j_2)$, Eigenvektoren von \mathbf{J}_1^2 und \mathbf{J}_2^2 mit den Eigenwerten $j_1(j_1+1)\hbar^2$ und $j_2(j_2+1)\hbar^2$.

Der Drehimpulsraum $\varepsilon(j_1, j_2)$ läßt sich als die direkte Summe invarianter Untervektorräume $\varepsilon(J)$ darstellen:

$$\varepsilon(j_1, j_2) = \varepsilon(j_1 + j_2) \oplus \varepsilon(j_1 + j_2 - 1) \oplus \dots \oplus \varepsilon(|j_1 - j_2|) \quad (3)$$

Die Vektoren $|J, M\rangle$, welche die Untervektorräume aufspannen, sollen im folgenden allgemein bestimmt werden.

Der Untervektorraum $\varepsilon(J = j_1 + j_2)$

Der ket-Vektor $|j_1, j_2; m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle$ ist der einzige Eigenvektor zum Eigenwert $M = j_1 + j_2$ und, da \mathbf{J}^2 und J_z vertauschen, auch Eigenvektor von \mathbf{J}^2 zum Eigenwert $J = j_1 + j_2$. Bei geeigneter Wahl des Phasenfaktors gilt dann

$$|J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_2; m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle. \quad (4)$$

Um die übrigen Vektoren $|J, M\rangle$ des Untervektorraums $\varepsilon(j_1, j_2)$ zu ermitteln, bedient man sich des „Leiteroperators“ J_- mit

$$J_- |J, M\rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} |J, M-1\rangle. \quad (5)$$

Anwendung auf den Vektor (4) ergibt

$$J_- |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = \hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)} |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle. \quad (6)$$

Wegen $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ folgt daraus mit (4)

$$\begin{aligned} & |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle \\ &= \frac{1}{\hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)}} J_- |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle \end{aligned} \quad (7)$$

$$= \frac{1}{\hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)}} (J_{1-} + J_{2-}) |j_1, j_2; j_1, j_2\rangle \quad (8)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)}} \left[\hbar \sqrt{2j_1} |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle \right. \\ &\quad \left. + \hbar \sqrt{2j_2} |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle \right] \end{aligned} \quad (9)$$

und somit

$$\begin{aligned}
|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle &= \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle \\
&+ \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle.
\end{aligned} \quad (10)$$

Dieser bereits normierte Vektor ist eine Linearkombination der beiden Basisvektoren von $\varepsilon(j_1, j_2)$, die zu $M = j_1 + j_2 - 1$ gehören. Durch wiederholtes Anwenden des Operators J_- erhält man die Vektoren des Untervektorraumes bis hin zu

$$|J = j_1 + j_2, M = -(j_1 + j_2)\rangle = |j_1, j_2; -j_1, -j_2\rangle. \quad (11)$$

Auf diese Weise findet man sämtliche $2(j_1 + j_2) + 1$ Basisvektoren $|J, M\rangle$ des Untervektorraumes $\varepsilon(j_1 + j_2)$.

Die übrigen Untervektorräume $\varepsilon(J)$

Im Untervektorraum $\varepsilon(j_1 + j_2 - 1)$ ist $M = j_1 + j_2 - 1$ der größte Eigenwert von J_z , und der zugehörige Eigenvektor ist $|J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle$. Er kann nach den Basisvektoren von $\varepsilon(j_1, j_2)$ mit dem Eigenwert $M = j_1 + j_2 - 1$ entwickelt werden:

$$\begin{aligned}
|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle &= \alpha |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle \\
&+ \beta |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle.
\end{aligned} \quad (12)$$

Die Normierung dieses Vektors wird durch die Bedingung

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (13)$$

gewährleistet. Aus der Orthogonalität zum Vektor $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$, der zum Untervektorraum $\varepsilon(j_1 + j_2)$ gehört, folgt außerdem mit (10)

$$\alpha \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} + \beta \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} = 0. \quad (14)$$

Bei geeigneter Wahl der Phasenfaktoren gewinnt man aus (13) und (14)

$$\begin{aligned}
|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle &= \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1, j_2 - 1\rangle \\
&- \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_2; j_1 - 1, j_2\rangle.
\end{aligned} \quad (15)$$

Durch mehrmaliges Anwenden des Operators J_- findet man die $2(j_1 + j_2 - 1) + 1$ Basisvektoren, die den Untervektorraum $\varepsilon(j_1 + j_2 - 1)$ aufspannen.

Bei entsprechendem Vorgehen kann man schließlich die Basisvektoren aller Untervektorräume ermitteln. Die Eigen-

zustände $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ der Operatoren J_1^2, J_2^2, J_{1z} und J_{2z} werden dadurch transformiert auf Eigenzustände $|J, M\rangle$ von J_1^2, J_2^2, J^2 und J_z . Die Koeffizienten, die bei der Entwicklung der neuen Basisvektoren nach den alten auftreten, werden auch Clebsch-Gordan-Koeffizienten genannt.

a) Der für den allgemeinen Fall entwickelte Formalismus wird nun auf den Spezialfall zweier Kernspins $j_1 = I_A = 1$ und $j_2 = I_B = 1$ angewendet. Der gesamte Kernspin $I = I_A + I_B$ des Moleküls kann die Werte

$$I = 2, 1, 0 \quad (16)$$

annehmen. Der Drehimpulsraum $\varepsilon(1, 1)$ zerfällt somit in die Untervektorräume $\varepsilon(I = 2)$, $\varepsilon(I = 1)$ und $\varepsilon(I = 0)$ mit den Dimensionen 5, 3 und 1.

Der Untervektorraum $\varepsilon(I = 2)$

Gemäß (4) kann der Vektor $|J = 2, M = 2\rangle$ geschrieben werden als

$$|2, 2\rangle = |1, 1; 1, 1\rangle. \quad (17)$$

Die Anwendung des Leiteroperators J_- führt analog zu (10) auf

$$|2, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 1; 1, 0\rangle + |1, 1; 0, 1\rangle]. \quad (18)$$

Desweiteren findet man

$$|2, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} [|1, 1; 1, -1\rangle + 2|1, 1; 0, 0\rangle + |1, 1; -1, 1\rangle] \quad (19)$$

$$|2, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 1; 0, -1\rangle + |1, 1; -1, 0\rangle] \quad (20)$$

$$|2, -2\rangle = |1, 1; -1, -1\rangle \quad (21)$$

Der Untervektorraum $\varepsilon(I = 1)$

Dem allgemeinen Ergebnis (15) entspricht nun

$$|1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 1; 1, 0\rangle - |1, 1; 0, 1\rangle] \quad (22)$$

und folglich

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 1; -1, 1\rangle - |1, 1; 1, -1\rangle], \quad (23)$$

$$|1, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1, 1; 0, -1\rangle - |1, 1; -1, 0\rangle]. \quad (24)$$

Bemerkenswert ist, daß der Vektor $|0, 1\rangle$ keinen Anteil der Komponente $|1, 1; 0, 0\rangle$ besitzt. Der zugehörige Clebsch-Gordan-Koeffizient ist 0.

Der Untervektorraum $\varepsilon(I = 0)$

Die Wahl entsprechender realer Phasenfaktoren führt auf den Basisvektor des eindimensionalen Untervektorraums:

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} [|1, 1; 1, -1\rangle - |1, 1; 0, 0\rangle + |1, 1; -1, 1\rangle]. \quad (25)$$

b) Den Ergebnissen von (a) entnimmt man, daß die zu $I = 2$ und $I = 0$ gehörenden Zustände $|J, M\rangle$ symmetrisch sind bei Vertauschung der Kerne, während die Zustände zu $I = 1$ bei Kernaustausch ihr Vorzeichen ändern und sich daher antisymmetrisch verhalten.

12.9 Das (instabile) ^{19}F -Isotop ist wegen seines Kernspins $1/2$ ein Fermion; die Gesamtwellenfunktion des Moleküls $^{19}\text{F}_2$ verhält sich daher antisymmetrisch unter Kernaustausch. Mit den Bezeichnungen aus Aufgabe 12.7 ergibt dies

$$(-1)^{\kappa+J+s+\pi} \stackrel{!}{=} -1. \quad (1)$$

Der Elektronenterm für den Grundzustand ist gerade ($\pi = 0$) und hat positive Parität ($s = 0$). Man schließt daraus

$$(-1)^{\kappa+J} \stackrel{!}{=} -1. \quad (2)$$

Der maximale Gesamtspin I , der sich durch Vektoraddition der beiden Kernspins $I_A = I_B = \frac{1}{2}$ ergibt, ist $I = 1$ (Ortho-Fluor). Die drei entarteten Zustände mit $M = 0, \pm 1$ sind symmetrisch ($\kappa = 0$), so daß wegen (2) nur Rotationszustände mit ungerader Quantenzahl J auftreten können.

Dagegen ist der zum Gesamtspin $I = 0$ gehörende Zustand (Para-Fluor) antisymmetrisch ($\kappa = 1$), und die Rotationszustände besitzen geradzahliges J .

Die statistischen Gewichte der beiden Molekülsorten verhalten sich wie

$$\frac{g_{\text{Para}}}{g_{\text{Ortho}}} = \frac{g_a}{g_s} = \frac{1}{3}. \quad (3)$$

12.10 Um das Verhältnis der statistischen Gewichte von antisymmetrischen und symmetrischen Zuständen eines zweiatomigen homonuklearen Moleküls allgemein angeben zu können, sind die folgenden Fallunterscheidungen für die Kernspins $I_A = I_B = I$ und den Gesamtspin I_{ges} zu machen:

- Ganzzahliges I :
 - symmetrische Zustände:
 $I_{\text{ges}} = 2I, 2I - 2, \dots, 0$ ($I + 1$ Zustände)
 Entartungsgrad jeweils $2I_{\text{ges}} + 1$
 gesamte Häufigkeit:

$$g_s = (2 \cdot 2I + 1) + [2 \cdot (2I - 2) + 1] + \dots + 1 \quad (1)$$

$$= 4 \sum_{n=0}^I n + I + 1 \quad (2)$$

$$= (I + 1)(2I + 1); \quad (3)$$

- antisymmetrische Zustände:
 $I_{\text{ges}} = 2I - 1, 2I - 3, \dots, 1$ (I Zustände)
 Entartungsgrad jeweils $2I_{\text{ges}} + 1$
 gesamte Häufigkeit:

$$g_a = [2 \cdot (2I - 1) + 1] + [2 \cdot (2I - 3) + 1] + \dots + (2 \cdot 1 + 1) \quad (4)$$

$$= 4 \sum_{n=0}^{I-1} n + 3I \quad (5)$$

$$= I(2I + 1). \quad (6)$$

Man erhält also für ganzzahlige I das Verhältnis

$$\frac{g_a}{g_s} = \frac{I(2I + 1)}{(I + 1)(2I + 1)} = \frac{I}{I + 1}.$$

- Halbzahliges I :

- symmetrische Zustände:
 $I_{\text{ges}} = 2I, 2I - 2, \dots, 1$ ($I + \frac{1}{2}$ Zustände)
 Entartungsgrad jeweils $2I_{\text{ges}} + 1$
 gesamte Häufigkeit:

$$g_s = (2 \cdot 2I + 1) + [2 \cdot (2I - 2) + 1] + \dots + (2 \cdot 1 + 1) \quad (7)$$

$$= 4 \sum_{n=\frac{1}{2}}^I n + I + \frac{5}{2} \quad (8)$$

$$= (I + 1)(2I + 1); \quad (9)$$

- antisymmetrische Zustände:
 $I_{\text{ges}} = 2I - 1, 2I - 3, \dots, 0$ ($I + \frac{1}{2}$ Zustände)
 Entartungsgrad jeweils $2I_{\text{ges}} + 1$
 gesamte Häufigkeit:

$$g_a = [2 \cdot (2I - 1) + 1] + [2 \cdot (2I - 3) + 1] + \dots + 1 \quad (10)$$

$$= 4 \sum_{n=0}^{I-\frac{1}{2}} n + I + \frac{1}{2} \quad (11)$$

$$= I(2I + 1). \quad (12)$$

Auch für halbzahlige I lautet das Verhältnis

$$\frac{g_a}{g_s} = \frac{I(2I + 1)}{(I + 1)(2I + 1)} = \frac{I}{I + 1}.$$

Kapitel 13

13.1 Die Informationen, die die Termsymbole der Form $^{2S+1}A_{(g,u)\Omega}^{\pm}$ enthalten, sind in der unten stehenden Tabelle zusammengefaßt. Darin ist für ein zweiatomiges Atom

- A die z -Komponente des gesamten Bahndrehimpulses aller Elektronen des Moleküls (z -Richtung: Molekülachse);
- S der Gesamtspin der Hüllenelektronen ($2S+1$: Multiplizität; z -Komponente: Σ);
- $\Omega = |A + \Sigma|$ der Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle in z -Richtung;
- σ die Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion bei Spiegelung an einer Ebene, die die Kerne enthält;
- P die Parität der elektronischen Wellenfunktion eines homonuklearen Moleküls (mit identischen Kernladungen und daher inversionssymmetrischem Kernfeld), d.h. die Symmetrie bei Inversion aller Teilchen (gerade/ungerade) (siehe Tabelle unten).

13.2 Aus den gegebenen Daten erhält man folgende Informationen über die Zustände der getrennten Atome A und B :

$$\begin{aligned} A: & 1s \Rightarrow L_A = 0; m_{L,A} = 0; S_A = \frac{1}{2}; m_{S,A} = \pm \frac{1}{2}; \\ B: & 1s^2 2s^2 2p; 1s^2 \text{ und } 2s^2 \text{ sind abgeschlossene Schalen mit } S = L = 0 \\ & \Rightarrow L_B = 1; m_{L,B} = 0, \pm 1; S_B = \frac{1}{2}; m_{S,A} = \pm \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Da es sich bei AB um ein heteronukleares Molekül handelt, ist ein möglicher Ausschluß von Termen durch das Pauli-Prinzip nicht zu berücksichtigen. Für das Molekül AB ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} AB: & m_L = 0, \pm 1 \Rightarrow A = 0, 1 \\ & \Rightarrow \text{je ein } \Sigma\text{- und } \Pi\text{-Term}; S = 0, 1 \Rightarrow \Sigma = 0, \pm 1. \end{aligned}$$

Daraus folgen als mögliche Terme

$$\begin{aligned} A = 0: & {}^1\Sigma_0^+, {}^1\Sigma_0^-, {}^3\Sigma_0^+, {}^3\Sigma_0^-, {}^3\Sigma_1^+, {}^3\Sigma_1^- \\ A = 1: & {}^1\Pi_1, {}^3\Pi_0, {}^3\Pi_1, {}^3\Pi_2. \end{aligned}$$

13.3 a) Die Elektronenkonfiguration eines zweiatomigen homonuklearen Moleküls findet man, indem man die Orbitale des bekannten Schemas (vgl. Abb. 13.4) unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Hundschen Regel auf-

füllt. Für die genannten Sauerstoffmoleküle ergibt sich dann

$$\begin{aligned} O_2^+ : & (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g^* 2p) \\ O_2 : & (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g^* 2p)^2 \\ O_2^- : & (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g^* 2p)^3 \\ O_2^{2-} : & (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g^* 2p)^4 \end{aligned}$$

b) Aus den Elektronenkonfigurationen in (a) leitet man die Termsymbole $^{2S+1}A_{(g,u)\Omega}^{\pm}$ der Grundzustände ab. Das Problem vereinfacht sich dadurch, daß abgeschlossene Elektronenschalen weder Bahndrehimpuls noch Spin besitzen. Bei der Ermittlung von gesamtem Bahndrehimpuls $A = L_z$ und Spin S der Hüllenelektronen ist also jeweils nur die äußerste, unaufgefüllte Schale zu berücksichtigen.

Die homonuklearen zweiatomigen Moleküle besitzen ein inversionssymmetrisches Kernfeld, so daß die Elektronenterme eine gerade/ungerade-Symmetrie aufweisen; bei einer geraden Anzahl von Elektronen in u -Orbitalen erhält man einen g -Term, bei einer ungeraden Anzahl einen u -Term.

$$\begin{aligned} O_2^+ : & A = 1; S = \frac{1}{2} \Rightarrow {}^2\Pi_g \\ O_2 : & A = 0; S = 0 \Rightarrow {}^1\Sigma_g^+ \\ & A = 0; S = 1 \Rightarrow {}^3\Sigma_g^- \\ & A = 2; S = 0 \Rightarrow {}^1\Delta_g \\ & A = 2; S = 2 \text{ Pauli-verboten} \end{aligned}$$

nach der Hundschen Regel liegt der Zustand höchster Multiplizität energetisch am tiefsten; der Grundzustand ist daher ${}^3\Sigma_g^-$

$$O_2^- : A = 1; S = \frac{1}{2} \Rightarrow {}^2\Pi_g (\pi^3 \text{ verhält sich wie } \pi^1)$$

$$O_2^{2-} : \text{alle Schalen abgeschlossen, daher kein Bahndrehimpuls oder Spin; völlig symmetrischer Zustand} \Rightarrow {}^1\Sigma_g^+$$

c) Der energetisch tiefste erlaubte Übergang von O_2 verändert die Elektronenkonfiguration des Moleküls gemäß

$$\begin{aligned} & (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g^* 2p)^2 \\ & \longrightarrow \dots (\pi_u 2p)^3 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g^* 2p)^3 \end{aligned}$$

	A	S	Ω	Σ	σ	P	Bemerkung
${}^1\Sigma^+$	0	0	0	0	+		Σ^+ und Σ^- nicht entartet!
${}^1\Sigma_u^+$	0	0	0	0	+	u	identische Kernladungen; Molekülorbitale ug
${}^3\Phi_3$	3	1	3	0			${}^3\Phi_3^+$ und ${}^3\Phi_3^-$ entartet
${}^3\Phi_3^-$	3	1	3	0	–		
${}^3\Phi_{g3}$	3	1	3	0	–	g	identische Kernladungen; Molekülorbitale gg oder uu

und die Terme gemäß

$$^3\Sigma_g^- \longrightarrow ^3\Sigma_u^-.$$

Dabei sind die Auswahlregeln für strahlende Übergänge, nämlich $\Delta A = 0, \pm 1$, $\Delta S = 0$ und insbesondere auch $g \leftrightarrow u$ berücksichtigt. Es handelt sich also um einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang.

13.4 Aus dem Termsymbol $^3\Pi_u$ schließt man auf $S + 1$ (Triplet-Zustand) und $A = 1$. Um bei der Dissoziation ein H-Atom im Grundzustand zu ergeben, muß ein Elektron im Molekülorbital ($1s\sigma_g$) sitzen; wegen $A = 1$ ist das andere Orbital dann ein π -Zustand. Da der Molekülzustand stabil ist im Vergleich zu den Dissoziationsprodukten, kann man annehmen, daß sich beide Elektronen in bindenden Orbitalen befinden. Der ungerade Elektronenterm bedingt schließlich je einen g- und u-Zustand für die beteiligten Elektronen.

Als energetisch niedrigste Elektronenkonfiguration, die den genannten Bedingungen entspricht, folgt daraus

$$(1s\sigma_g)(2p\pi_u).$$

Kapitel 14

14.1 a) Für die Lage G_v der vibronischen Niveaus über dem Minimum der Potentialkurve des jeweiligen elektronischen Zustands gilt näherungsweise

$$G_v = \bar{v}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \bar{v}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (1)$$

Der Abstand zwischen zwei benachbarten Schwingungsniveaus v und $v + 1$ ist damit

$$\Delta \bar{v}_v = G_{v+1} - G_v = \bar{v}_e [1 - 2x_e (v + 1)]. \quad (2)$$

Die Konvergenzstelle des Grenzkontinuums liegt bei demjenigen Schwingungsniveau v_K , bei dem die Differenz zum Niveau $v_K + 1$ negativ oder null wird:

$$\Delta \bar{v}_{v_K} \stackrel{!}{=} 0. \quad (3)$$

Mit (2) ergibt dies die Beziehung zwischen der Lage der Konvergenzstelle v_K und der Anharmonizitätskonstante x_e :

$$v_K = \frac{1}{2x_e} - 1. \quad (4)$$

Daraus berechnet man die Konvergenzstellen des Grenzkontinuums und damit die Anzahl der Schwingungsniveaus bis zur jeweiligen Dissoziationsgrenze, nämlich v_K'' für den Grundzustand und v_K' für den angeregten Zustand, zu

$$v_K'' = 70 \quad \text{und} \quad v_K' = 54.$$

Die Dissoziationsenergie D_0 eines elektronischen Zustands ist die Differenz aus der Energie G_{v_K} an der Konvergenzstelle und der Nullpunktsenergie G_0 :

$$D_0 = G_{v_K} - G_0. \quad (5)$$

Man findet D_0'' für den Grundzustand und D_0' für den angeregten Zustand:

$$D_0'' = 56896 \text{ cm}^{-1} = 1,13 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 680,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 7,1 \text{ eV},$$

$$D_0' = 47755 \text{ cm}^{-1} = 9,49 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 571,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 5,9 \text{ eV}.$$

b) Man kann die Dissoziationsenergien des Grundzustands und des elektronisch angeregten Zustands auch aus spektroskopischen Meßdaten ermitteln. Dazu benötigt man die Kenntnis

- der Energie $hc \bar{v}_{00}$ der 0–0-Übergangslinie (vom $v = 0$ -Niveau des Grundzustands in das des angeregten Zustands),
- der Energie \bar{v}_K der Konvergenzstelle (Abstand der Dissoziationsgrenze des angeregten Zustands vom $v = 0$ -Niveau des Grundzustands; von letzterem geht die Absorption aus)
- und der Summe der Anregungsenergien E_{At} der atomaren Dissoziationsprodukte des elektronisch angeregten Zustands (Differenz der Kontinuumsanten von Grundzustand und angeregtem Zustand).

Es gilt dann für die Dissoziationsenergie D_0'' des Grundzustands:

$$\begin{aligned} D_0'' &= hc \bar{v}_K - E_{\text{At}} \\ \Rightarrow D_0'' &= 28923 \text{ cm}^{-1} = 5,75 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\ &= 346,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 3,6 \text{ eV} \end{aligned}$$

und für die Dissoziationsenergie D_0' des angeregten Zustands

$$\begin{aligned} D_0' &= hc \bar{v}_K - hc \bar{v}_{00} \\ \Rightarrow D_0' &= 19853 \text{ cm}^{-1} = 3,94 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\ &= 237,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2,5 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen in (a) und (b) liegt in der linearen Extrapolation gemäß (2) begründet, welche in (a) durchgeführt wird: vom linearen Zusammenhang zwischen $\Delta \bar{v}_v$ und v wird auf v_K mit $\Delta \bar{v}_{v_K} = 0$ extrapoliert. Diese Näherung wird mit wachsender

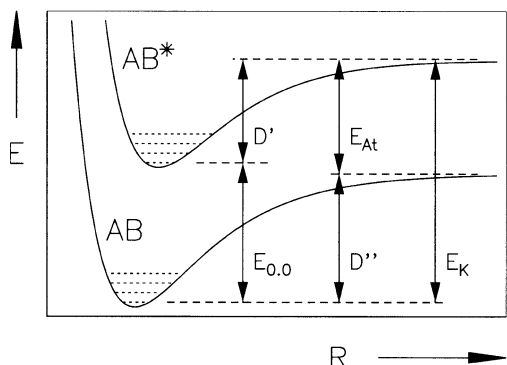


Abb. L.25. Zur Veranschaulichung der Berechnung der Dissoziationsenergien (Erläuterungen im Text).

Schwingungsquantenzahl v aber immer schlechter, da für große Werte von v bei der Berechnung der Niveauenergien nach (1) auch Terme dritter und vierter Ordnung in v ins Gewicht fallen. Dies hat zur Folge, daß v_K in Wirklichkeit kleiner ist als nach (3) berechnet und somit weniger Schwingungsniveaus unterhalb der Konvergenzstelle existieren.

14.2 Die Energiedifferenzen $\Delta\bar{v}_v$ benachbarter Schwingungsniveaus v und $v+1$ sind gemäß (2) aus Aufgabe 14.1 gegeben durch

$$\Delta\bar{v}_v = G_{v+1} - G_v = \bar{v}_e [1 - 2x_e(v+1)]. \quad (1)$$

Bei der Auftragung von $\Delta E \triangleq \Delta\bar{v}_v$ über v stellt man jedoch eine starke Abweichung vom linearen Verhalten für große Quantenzahlen v fest, so daß die lineare Extrapolation von kleinen v auf die Konvergenzstelle v_K mit $\Delta\bar{v}_{v_K} = 0$, die sogenannte Birge-Sponer-Extrapolation, nicht sinnvoll erscheint. Die Funktion $\Delta\bar{v}_v(v)$ fällt schneller ab als die Extrapolationsgerade, Abb. L.26. Grund hierfür ist die zunehmende Bedeutung der Terme dritter und vierter Ordnung in der Gleichung für die energetischen Lagen der vibronischen Niveaus bei wachsendem v :

$$G_v = \bar{v}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \bar{v}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \bar{v}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 - z_e \bar{v}_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots \quad (2)$$

Die Extrapolation von $\Delta\bar{v}_v(v)$ mit einer Potenzreihe dritter oder vierter Ordnung führt daher zu einem besseren Ergebnis für v_K als die lineare Birge-Sponer-Extrapolation.

Die Dissoziationsenergie D erhält man aus der Fläche unter der Funktion $\Delta\bar{v}_v(v)$, also dem Integral

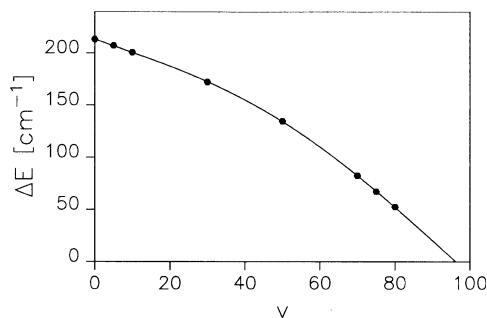


Abb. L.26. Birge-Sponer-Plot zur Bestimmung der Konvergenzstelle des Grenzkontinuums von I_2 (Extrapolation auf $\Delta E = 0$: $v_K = 97$)

$$D = \int_0^{v_K} \Delta\bar{v}_v(v) dv. \quad (3)$$

Das Verfahren führt mit den gegebenen Daten für das Molekül I_2 auf die Konvergenzstelle $v_K = 97$ und die Dissoziationsenergie

$$D = 12293 \text{ cm}^{-1} = 2,44 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 147,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 1,5 \text{ eV}.$$

14.3 a) Die gegebenen Daten für die energetischen Lagen der vibronischen Niveaus des elektronisch angeregten Zustands von O_2 lassen sich in Form eines Birge-Sponer-Plots auswerten, Abb. L.27. Aus der nichtlinearen Extrapolation der Funktion $\Delta\bar{v}_v(v)$ bis zur Konvergenzstelle des Grenzkontinuums v_K mit $\Delta\bar{v}_{v_K} = 0$ gewinnt man $v_K = 18$ und aus der Fläche unter der Kurve die Dissoziationsenergie D'_0 des angeregten Zustands:

$$D'_0 = 6897 \text{ cm}^{-1} = 1,37 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 82,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 0,86 \text{ eV}.$$

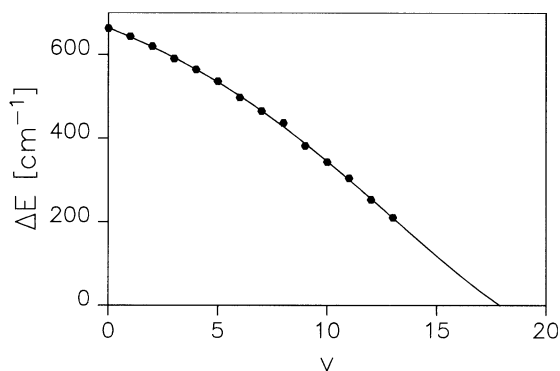


Abb. L.27. Birge-Sponer-Plot zur Bestimmung der Konvergenzstelle des Grenzkontinuums von O_2 (Extrapolation auf $\Delta E = 0$: $v_K = 18$)

b) Aus der Energie $\bar{\nu}_{00}$ des 0-0-Übergangs, der Dissoziationsenergie D'_0 des angeregten Zustands und der gesamten Anregungsenergie E_{At} der atomaren Dissoziationsprodukte läßt sich die Dissoziationsenergie D''_0 des Grundzustands berechnen:

$$\begin{aligned} D''_0 &= hc \bar{\nu}_{00} + D'_0 - E_{\text{At}} \\ &= (50062,6 + 6897 - 15875) \text{ cm}^{-1} \\ \Rightarrow D''_0 &= 41085 \text{ cm}^{-1} = 8,16 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\ &= 491,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 5,1 \text{ eV}. \end{aligned}$$

14.4 a) Die Angaben über die Schwingungsfrequenz $\bar{\nu}''_e$ des CO-Moleküls im Grundzustand und die Bandenabstände $\bar{\nu}'_e$ der Schwingungszustände im elektronisch angeregten Zustand erlauben im Modell des harmonischen Oszillators die Berechnung der Kraftkonstanten k'' und k' der Molekülbindung im Grundzustand und im angeregten Zustand:

$$k = m_r \omega_e^2 = m_r 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_e^2 \quad (1)$$

und mit der reduzierten Masse $m_r = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

$$k'' = 1855,5 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2},$$

$$k' = 885,0 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}.$$

Gegenüber dem Grundzustand ist die Bindung im angeregten Zustand also gelockert.

Der Zusammenhang zwischen den Rotationskonstanten B'' im Grundzustand und B' im angeregten Zustand sowie den Gleichgewichts-Bindungsängen R''_e und R'_e lautet in der Näherung des starren Rotators

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta} = \frac{h}{8\pi^2 c m_r R_e^2}. \quad (2)$$

Wegen $B' < B''$ gilt daher $R'_e > R''_e$, d.h. der mittlere Kernabstand ist im angeregten Zustand größer als im Grundzustand. Die Berechnung ergibt mit den angegebenen Daten

$$R''_e = 1,13 \text{ \AA},$$

$$R'_e = 1,24 \text{ \AA}.$$

Für strahlende elektronische Übergänge zwischen verschiedenen Rotationsniveaus gilt die Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$. Im zweiatomigen Molekül sind der Hüllendrehimpuls Ω und der Drehimpuls N der Rotationsbewegung des Gesamtmoleküls zum Gesamtdrehimpuls J gekoppelt:

$$J = N + \Omega. \quad (3)$$

Liegt ein Π -Elektronenterm vor, so ist $\Omega = 1$, und der Zustand $J = 0$ existiert nicht. Die Ursprünge der Zweige der Rotationsbanden erlauben daher, Rückschlüsse auf die beim elektronischen Übergang beteiligten Terme zu ziehen. Im vorliegenden Fall sind die Bandenursprünge $P(2)$, $Q(1)$ und $R(0)$, d.h. es gilt:

P -Zweig ($J' = J'' - 1$) : erste Linie $2 \rightarrow 1$,

Q -Zweig ($J' = J''$) : erste Linie $1 \rightarrow 1$,

R -Zweig ($J' = J'' + 1$) : erste Linie $0 \rightarrow 1$.

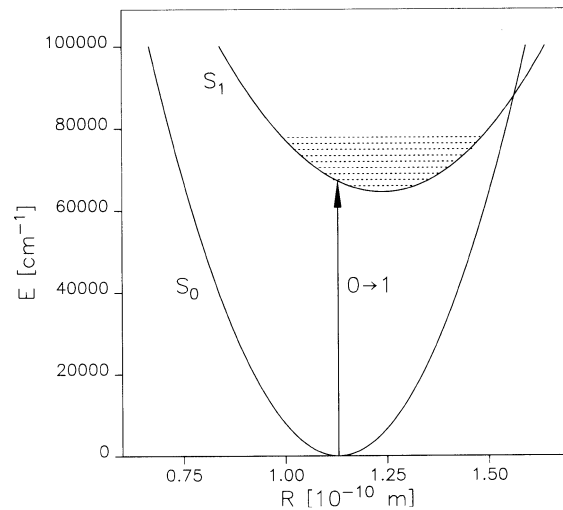
Dies bedeutet, daß das Rotationsniveau $J' = 0$ im angeregten Zustand fehlt, während es im Grundzustand existiert. Daraus folgt die Annahme, daß es sich um einen Übergang des Typs $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$ handelt.

b) Mit den in (a) gewonnenen Informationen kann ein vereinfachtes Termschema skizziert werden, wenn man die Näherung des harmonischen Oszillators beibehält und deshalb parabolische Potentialkurven $U(R)$ zeichnet:

$$U(r) = \frac{k}{2} (R - R_e)^2. \quad (4)$$

Dieses Termschema enthält den Grundzustand und den elektronischen Anregungszustand sowie dessen vibronische Niveaus. Nach dem Frank-Condon-Prinzip sind nur senkrechte Übergänge erlaubt, da sich in der adiabatischen Näherung der Kernabstand während des Übergangs nicht ändert.

Die Absorption erfolgt vom $J'' = 0$ -Niveau des Grundzustands aus, für das die größte Wahrscheinlichkeitsdichte beim Gleichgewichtsabstand R''_e existiert. Der Übergang



endet am „Umkehrpunkt“ des $J'=1$ -Niveaus des angeregten Zustands. Weil die größte Wahrscheinlichkeitsdichte dieses Zustands in der Nähe des Umkehrpunktes vorliegt, ist das Überlappungsintegral der Wellenfunktionen im Grundzustand und im angeregten Zustand für den 0–1-Übergang maximal. Für diesen Übergang ist demnach die größte Intensität zu erwarten.

Der Gleichgewichtsabstand R'_e des angeregten Zustands ist von R''_e weiter entfernt als die Umkehrpunkte der vibronischen Niveaus $J' = 2, 3, \dots$. Die Intensität des 0–0-Übergangs sollte daher geringer sein als die der ersten drei bis vier Linien der Schwingungsprogression.

c) Das Molekül CO ist isoelektronisch mit N_2 , es verfügt im Grundzustand also über dieselbe Elektronenkonfiguration:

$$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^4 (\sigma 2p)^2 \longrightarrow {}^1\Sigma.$$

Da es sich um ein heteronukleares Molekül handelt, tritt keine g/u-Symmetrie auf. Bei der Anregung wird ein Elektron vom bindenden σ -Zustand in den nichtbindenden π -Zustand angehoben. Daraus resultiert die Konfiguration des angeregten Zustands:

$$\dots (\pi 2p)^4 (\sigma 2p) (\pi^* 2p) \longrightarrow {}^1\Pi.$$

Dies bestätigt die in (a) abgeleitete Annahme für die Termsymbole der beiden Zustände.

14.5 Für die kontinuierlichen oder diffusen Spektren mehratomiger Moleküle im kurzwelligen Bereich $\lambda < 200\text{ nm}$ (VUV) gibt es mehrere Ursachen:

- wegen der zahlreichen Absorptionsmöglichkeiten durch verschiedene chromophore Gruppen überlappen mehrere Bandensysteme;
- die Energie reicht aus für eine Anregung der Moleküle in das Dissoziationskontinuum, wobei große Moleküle oftmals flachere Potentialkurven besitzen als kleinere und daher instabiler sind;
- im Bereich der genannten Anregungsenergien kommt es zur Überschneidung der Potentialkurven mehrerer elektronischer Terme und somit zur Prädissoziation, welche eine kürzere Lebensdauer und deshalb eine größere Unschärfe der angeregten Zustände bewirkt.

14.6 Das über das Polyen delokalisierte Molekülorbital läßt sich modellhaft als Potentialtopf der Länge $L = 10\text{ Å}$ mit unendlich hohen Wänden behandeln. Die Energie eines Elektrons im Potentialtopf ist dann gequantelt gemäß

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m_e L^2} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

(m_e : Elektronenmasse). Die Abstände zwischen benachbarten Energieniveaus werden zu höheren n hin größer. Jeder durch die Quantenzahl n gekennzeichnete Zustand wird durch die Wellenfunktion ψ_n beschrieben:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right). \quad (2)$$

Die minimale Anregungsenergie des Elektrons, das sich im Grundzustand $n = 1$ befindet, ist nach (1)

$$\Delta E_{\min} = E_2 - E_1 = 3 \frac{h^2}{8 m_e L^2} \quad (3)$$

und mit den gegebenen Daten

$$E_{\min} = 1,83 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,14 \text{ eV} = 9098 \text{ cm}^{-1}.$$

Die minimale Anregungsenergie des Elektrons liegt im nahen Infrarot.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist gegeben durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion ψ . Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $W_{0 \leq x \leq l}$ des Teilchens im Zustand n im Bereich von 0 bis l wird durch Integration berechnet:

$$W_{0 \leq x \leq l} = \int_0^l \psi_n \psi_n^* dx = \frac{2}{L} \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \quad (4)$$

$$= \frac{l}{L} - \frac{1}{2n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi l}{L}\right). \quad (5)$$

Mit $n = 1$ und $l = \frac{L}{5}$ erhält man daraus

$$W_{0 \leq x \leq l} = 0,05.$$

Das Elektron hält sich also mit einer Wahrscheinlichkeit von 5% im Abstand von 0 bis 2 Å vom Rand des Potentialtopfs auf.

Kapitel 15

15.1 a) Für die Transmission T einer schwach absorbierenden homogenen (d.h. gerührten) Probe gilt in erster Näherung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha c d} \quad (1)$$

(I_0 : Intensität des einfallenden Lichts; I : Intensität des transmittierten Lichts; α : Absorptionskoeffizient; c : molare Konzentration der Probe; d : Dicke der Probe).

Mit dem Extinktionskoeffizienten (dekadischen Absorptionskoeffizienten) $\varepsilon = \alpha \log e$ lautet dieselbe Beziehung

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon c d}. \quad (2)$$

Aus der Definition der Optischen Dichte

$$\text{OD} = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c d \quad (3)$$

folgt der Zusammenhang zwischen Optischer Dichte und Transmission:

$$\text{OD} = -\log T \quad (4)$$

und mit dem angegebenen Wert $T = 16\% = 0,16$ für $\lambda = 256 \text{ nm}$

$$\text{OD}(256) = 0,796.$$

Aus (3) ergibt sich der Extinktionskoeffizient

$$\varepsilon = \frac{\text{OD}}{c x} \quad (5)$$

und somit

$$\varepsilon(256) = 159,2 \frac{1}{\text{mol cm}}.$$

Bei einer Probendicke von $0,1 \text{ cm}$ berechnet man gemäß (2) eine Transmission von

$$T = 83\%.$$

b) Das Integral A unter einer inhomogen verbreiterten Absorptionsbande mit gaußförmigem Profil

$$g(\bar{\nu}) = e^{-a\bar{\nu}^2} \quad (6)$$

kann einfach berechnet werden gemäß

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a\bar{\nu}^2} d\bar{\nu} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad (7)$$

Die volle Halbwertsbreite (FWHM) $\Delta\bar{\nu}$ der Gaußkurve ist

$$\Delta\bar{\nu} = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{a}}. \quad (8)$$

Nähert man die Linienform durch ein Rechteck mit der Höhe der Gaußkurve $g_{\max} = 1$ und der Breite $\Delta\bar{\nu}$ an, so erhält man als Fläche

$$A = 1 \cdot 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{a}}. \quad (9)$$

Äquivalent dazu ist eine Annäherung durch ein gleichschenkliges Dreieck mit der Höhe g_{\max} und Basis $2\Delta\bar{\nu}$. Die nach (7) und (9) ermittelten Flächen unterscheiden sich um den Faktor

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln 2}} \approx 1,06. \quad (10)$$

Die Berechnung der integralen Absorption aus der Linienbreite $\Delta\bar{\nu}$ nach der Rechtecknäherung (9) stellt demnach eine ausreichend gute Näherung dar.

Die zur Berechnung der Oszillatorenstärke verwendete Definition der integralen Absorption lautet

$$A = \int \varepsilon(\nu) d\nu. \quad (11)$$

Beim Übergang von ν nach $\bar{\nu}$ ist noch ein Faktor c (Lichtgeschwindigkeit) zu berücksichtigen:

$$A = c \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}, \quad (12)$$

so daß man die Näherung (9) anwendet als

$$A = c \varepsilon_{\max} \Delta\bar{\nu}. \quad (13)$$

Mit den in der Aufgabe gegebenen Daten erhält man die integrale Absorption der Bande

$$A = 1,91 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{mol cm s}} = 1,91 \cdot 10^{16} \frac{\text{cm}^2}{\text{mmol s}}.$$

Die Oszillatorenstärke f des Übergangs gewinnt man aus dem solchermaßen berechneten A nach der einfachen Beziehung

$$f = 1,44 \cdot 10^{-19} \cdot A \quad (14)$$

mit A in Einheiten ($\text{cm}^2/\text{mmol s}$). Dies führt zu

$$f = 2,75 \cdot 10^{-3}.$$

Man erhält also $f \ll 1$; der Übergang ist eigentlich verboten.

15.2 Aus der spezifischen Dichte $\varrho = 1 \text{ g/cm}^3$ und der Molmasse $M = 18 \text{ g/mol}$ berechnet man näherungsweise die Molarität c des Seewassers zu

$$c = \frac{\varrho}{M} = 55,6 \frac{\text{mol}}{\text{l}}. \quad (1)$$

Nach (3) und (4) aus Aufgabe 15.1 folgt bei gegebenem Extinktionskoeffizienten ε die Beziehung zwischen Schichtdicke d und Transmission T zu

$$d = \frac{-\log T}{\varepsilon c}. \quad (2)$$

Aus den angegebenen Transmissionen T erhält man dann die folgenden Wassertiefen d :

$$\text{für } T = 50\% : d = 87,3 \text{ cm},$$

$$\text{für } T = 10\% : d = 290,1 \text{ cm}.$$

15.3 In einem eindimensionalen Potentialtopf der Länge L findet man für unendlich hohe Wände die Energieeigenwerte E_n und Eigenfunktionen ψ_n aus Aufgabe 14.6. Die Stärke eines elektrischen Dipolübergangs vom Ausgangszustand ψ_n in den Endzustand ψ_m hängt ab von der Größe des Übergangsdipolmoments Θ_{mn} , also dem Übergangsmatrixelement des Dipoloperators $e\mathbf{r}$, das ein Maß für die Änderung des Dipolmoments beim Übergang ist:

$$\Theta_{mn} = \int \psi_m^* e\mathbf{r} \psi_n dV \quad (1)$$

oder im eindimensionalen Fall

$$\Theta_{mn} = \int_0^L \psi_m^* ex \psi_n dx. \quad (2)$$

Mit den Wellenfunktionen ψ_n folgt daraus

$$\Theta_{mn} = \frac{2e}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) x \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx. \quad (3)$$

Unter Verwendung der trigonometrischen Additionstheoreme ergibt die Rechnung

$$\begin{aligned} \Theta_{mn} = & \frac{eL}{\pi^2 (m-n)^2} \{\cos[(m-n)\pi] - 1\} \\ & - \frac{eL}{\pi^2 (m+n)^2} \{\cos[(m+n)\pi] - 1\} \end{aligned} \quad (4)$$

und somit für die beiden Spezialfälle

$$\text{a) } n \rightarrow m = n + 1 : \Theta_{mn} = \frac{2eL}{\pi^2} \left(\frac{1}{(2n+1)^2} - 1 \right), \quad (5)$$

$$\text{b) } n \rightarrow m = n + 2 : \Theta_{mn} = 0. \quad (6)$$

Die Oszillatorenstärke f des elektronischen Übergangs $n \rightarrow m$ bei der Frequenz ν ist gegeben durch

$$f = \frac{8\pi^2 m_e \nu}{3 h e^2} |\Theta_{mn}|^2 \quad (7)$$

und mit (5) und (6)

$$\text{a) } n \rightarrow m = n + 1 : f_a = \frac{32 m_e \nu L^2}{3\pi^2 h} \left(\frac{1}{(2n+1)^2} - 1 \right)^2 \quad (8)$$

$$\text{b) } n \rightarrow m = n + 2 : f_b = 0. \quad (9)$$

Aus den Bindungsenergien E_n ermittelt man die Übergangsfrequenzen ν :

$$\text{a) } n \rightarrow m = n + 1 : \Delta E_a = h\nu = \frac{h^2}{8m_e L^2} (2n+1), \quad (10)$$

$$\text{b) } n \rightarrow m = n + 2 : \Delta E_b = h\nu = \frac{h^2}{2m_e L^2} (n+1). \quad (11)$$

In (8) und (9) eingesetzt, ergibt dies schließlich die Oszillatorenstärken der beiden Übergänge

$$\text{a) } n \rightarrow m = n + 1 : f_a = \frac{64}{3\pi^2} \cdot \frac{n^2 (n+1)^2}{(2n+1)^3}, \quad (12)$$

$$\text{b) } n \rightarrow m = n + 2 : f_b = 0. \quad (13)$$

Im β -Carotin kann das konjugierte π -Elektronensystem der Polyenkette als Modell eines Potentialtopfs betrachtet werden. Dieser besteht aus elf Doppel- und zehn Einfachbindungen und erstreckt sich über 22 C-Atome, d.h. jede Wellenfunktion des Potentialtopfs ist über 22 C-Atome delokalisiert. Bei einer mittleren Bindungslänge von $R = 140 \text{ pm}$ ist die Länge L des Potentialtopfs dann

$$L = 22 R = 3,08 \cdot 10^{-9} \text{ m}. \quad (14)$$

Die Potentialtopfniveaus sind mit den 22 delokalisierten π -Elektronen aus den elf Doppelbindungen von unten aufzufüllen, so daß bis $n = 11$ alle Niveaus mit je zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt sind. Die Anregung des Moleküls wird also vom Zustand $n = 11$ aus stattfinden.

Gemäß (10) und (11) können nun die Anregungsenergien berechnet werden:

$$\begin{aligned} \text{a) } n \rightarrow m = n + 1 : \Delta E_a &= \frac{h^2}{8m_e L^2} \cdot 23 \\ &= 1,46 \cdot 10^{-19} \text{ J} \hat{=} 7353 \text{ cm}^{-1}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{b) } n \rightarrow m = n + 2 : \Delta E_b &= \frac{h^2}{2m_e L^2} \cdot 12 \\ &= 3,05 \cdot 10^{-19} \text{ J} \hat{=} 15346 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (16)$$

Diese Rechenergebnisse geben die Größenordnung der gemessenen Übergangsenergien richtig wieder. Zuletzt kann nach (12) die Oszillatorenstärke des Übergangs $11 \rightarrow 12$ bestimmt werden:

$$f_a = 3,1$$

Die Oszillatorenstärke gibt das Verhältnis zwischen der tatsächlichen Intensität des Übergangs und der eines idealen harmonischen Oszillators an. Dies folgt aus ihrer Definition: für ein Elektron, das in drei Dimensionen harmonisch oszilliert, gilt $f = 1$, im eindimensionalen Fall $f = \frac{1}{3}$. Der berechnete Wert $f = 3,1$ kann daher nicht besonders genau sein. Allerdings ist dies auch nicht zu erwarten, da man zwei grundsätzlich verschiedene Modellvorstellungen (Potentialtopf und harmonischer Oszillator) miteinander vergleicht.

15.4 a) Beim Abkühlen des H_2 -Gases wird die Besetzung der angeregten rotatorischen und vibronischen Zustände verringert. Das Verhältnis der Besetzungszahlen N_1 des ersten angeregten Zustands mit Energie E_1 und N_0 des Grundzustands ist bei gegebener Temperatur T

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-E_1/kT} \quad (1)$$

(g_1 , g_0 : Entartungsgrad des angeregten bzw. Grundzustands; k : Boltzmannkonstante). Als *erstes Kriterium* für das Einfrieren der rotatorischen und vibronischen Freiheitsgrade kann die Bedingung

$$1. \text{ Kriterium: } E_1 \stackrel{!}{=} kT \quad (2)$$

angesetzt werden. Die Besetzung des ersten angeregten Zustands ist dann (unter Vernachlässigung der verschiedenen Entartungsgrade)

$$N_1 = \frac{1}{e} \cdot N_0 \approx 0,37 \cdot N_0. \quad (3)$$

Das Einfrieren der Schwingungsfreiheitsgrade geschieht demnach bei der Temperatur

$$T_{S,1} = \frac{hc \bar{\nu}_{0 \rightarrow 1}}{k}, \quad (4)$$

wobei $\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 4159,2 \text{ cm}^{-1}$ die Wellenzahl des ersten Schwingungsübergangs des Wasserstoffs im Grundzustand ist:

$$T_{S,1} = 5987 \text{ K}.$$

Mit der Rotationskonstanten $B = 60,8 \text{ cm}^{-1}$ des H_2 -Grundzustands folgt die Temperatur für das Einfrieren der Rotationsfreiheitsgrade:

$$T_{R,1} = \frac{hcB J(J+1)}{k} = \frac{2hcB}{k} \quad (5)$$

mit $J = 1$ für das erste angeregte Rotationsniveau und somit

$$T_{R,1} = 175 \text{ K}.$$

Als *zweites Kriterium* für das Einfrieren der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade soll nun gefordert werden, daß die Besetzung des jeweils ersten angeregten Zustands auf 1% der Besetzung des Grundzustands abnimmt:

$$2. \text{ Kriterium: } \frac{N_1}{N_0} \stackrel{!}{=} 1\% = 0,01. \quad (6)$$

Für die Schwingungszustände sind die beiden Entartungsgrade $g_1 = g_0 = 1$, so daß mit (1) folgt

$$T_{S,2} = \frac{hc \bar{\nu}_{0 \rightarrow 1}}{k \ln 100}. \quad (7)$$

Bei der Temperatur $T_{S,2}$ ist der Schwingungszustand $n = 1$ praktisch unbesetzt:

$$T_{S,2} = 1300 \text{ K}.$$

Die Entartungsgrade der Rotationszustände mit der Quantenzahl J sind $g_J = 2J + 1$. Mit $g_0 = 1$ und $g_1 = 3$ findet man nach (1) die Temperatur für das Einfrieren der Rotationsfreiheitsgrade:

$$T_{R,2} = \frac{2hcB}{k \ln 300} \quad (8)$$

und somit für H_2

$$T_{R,2} = 30,7 \text{ K}.$$

b) Für HCl verwendet man $B = 10,39 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 2885,6 \text{ cm}^{-1}$. Aus (4), (5), (7) und (8) lassen sich dann die Temperaturen berechnen, bei denen nach den genannten Kriterien die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade des HCl -Gases einfrieren:

$$T_{S,1} = 4154 \text{ K},$$

$$T_{S,2} = 902 \text{ K},$$

$$T_{R,1} = 29,9 \text{ K},$$

$$T_{R,2} = 5,2 \text{ K}.$$

c) Das Wasserstoffgas kann mit flüssigem Helium im Kryostat abgekühlt werden, da es bei den berechneten Temperaturen noch nicht kondensiert.

Dagegen ist HCl bei den Temperaturen, die zum Einfrieren der Rotationsfreiheitsgrade benötigt werden, bereits fest ($T_F = 158,3 \text{ K}$). Die effektive Temperatur für Rotation und Vibration kann allerdings im Jet (Überschallstrahl) auf die erforderlichen Werte abgesenkt werden.

15.5 Die relativistische Rotverschiebung des Lichts, das der Stern aussendet, wenn er sich mit der Fluchtgeschwindigkeit v_F vom irdischen Beobachter entfernt, ist

$$\frac{\lambda_{v_F}}{\lambda_0} = \sqrt{\frac{c + v_F}{c - v_F}}. \quad (1)$$

Dabei sind λ_{v_F} und λ_0 die Wellenlängen des Lichts mit und ohne Dopplerverschiebung und c die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Daraus gewinnt man die Fluchtgeschwindigkeit

$$v_F = c \cdot \frac{\lambda_{v_F}^2 - \lambda_0^2}{\lambda_{v_F}^2 + \lambda_0^2} \quad (2)$$

und mit den im Aufgabentext gegebenen Werten

$$v_F = 2,3 \cdot 10^7 \frac{\text{m}}{\text{s}}.$$

Zur Berechnung der inhomogenen Linienbreite aufgrund des Dopplereffekts ist die Geschwindigkeitsverteilung der $^{48}\text{Ti}^{8+}$ -Ionen im Ruhesystem des Sterns zu betrachten. Diese Geschwindigkeitsverteilung besitzt ein Gaußprofil

$$N = N_0 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (3)$$

wobei N und N_0 die Zahl der Ionen ist, die sich mit den Geschwindigkeiten v bzw. 0 relativ zum Beobachter bewegen, und m die Ionenmasse. Die volle Halbwertsbreite (FWHM) Δv der Geschwindigkeitsverteilung ist

$$\Delta v = 2 \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}}. \quad (4)$$

Da die Geschwindigkeit v der Ionen sehr viel kleiner ist als die Lichtgeschwindigkeit c , kann die dopplerverschobene Frequenz ν_v eines bewegten Ions nichtrelativistisch aus der unverschobenen Frequenz ν_0 eines ruhenden Ions bestimmt werden:

$$\nu_v = \nu_0 \left(1 - \frac{v}{c}\right). \quad (5)$$

Für die Wellenlängenverschiebung des bewegten Senders gegenüber dem ruhenden gewinnt man daraus die Beziehung

$$\delta\lambda = \lambda_0 \frac{v}{c}. \quad (6)$$

Die Dopplerverschiebung der von den bewegten Ionen ausgesandten Strahlen ist proportional zu ihrer Bewegungsgeschwindigkeit. Daher ergibt sich aus der Gaußverteilung der Geschwindigkeiten ein gaußförmiges Absorptionsprofil, das wegen (4) und (6) die Linienbreite (FWHM)

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0}{c} \Delta v = \frac{2\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}} \quad (7)$$

besitzt. Bei gegebener Breite $\Delta\lambda$ der Spektrallinie kann man auf die Temperatur schließen:

$$T = \left(\frac{c \Delta\lambda}{2\lambda_0}\right)^2 \frac{m}{2k \ln 2}. \quad (8)$$

Mit $\Delta\lambda = 0,618 \text{ \AA}$ berechnet man die Oberflächentemperatur des Sterns zu

$$T = 8,4 \cdot 10^5 \text{ K}.$$

15.6 Die Unschärfe ΔE eines Zustands mit der Lebensdauer τ ist gegeben durch die Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \tau \approx \hbar. \quad (1)$$

Da der Grundzustand eine unendliche Lebensdauer besitzt, ist seine Energie beliebig scharf. Die Lebensdauer- verbreiterung einer Absorptionslinie vom Grundzustand in einen angeregten Zustand ist deshalb allein durch die Unschärfe des angeregten Zustands bestimmt; sie ist umgekehrt proportional zu seiner Lebensdauer.

a) Wegen der Entvölkerung des S_2 -Zustands durch schnelle strahlungslose Prozesse (innere Konversion, Vibrationsrelaxation) ist seine Lebensdauer von der Größenordnung 10^{-12} s , während die des S_1 -Zustands bei 10^{-8} s liegt. Weil der Zustand S_1 also schärfer ist als S_2 , ist die $S_0 - S_1$ -Absorptionslinie schmäler als die $S_0 - S_2$ -Linie.

b) Strahlende Übergänge vom Triplettzustand T_1 in den Grundzustand S_0 sind verboten, so daß der T_1 -Zustand metastabil ist und eine lange Lebensdauer $\tau = 10^{-8} - 10^2 \text{ s}$ aufweist. Die $S_0 - T_1$ -Linie ist daher im allgemeinen sehr schmal.

15.7 Das CO-Molekül ist isoelektronisch zu N_2 ; seine Elektronenkonfiguration im neutralen Grundzustand lautet

$$(1s\sigma)^2 (1s\sigma^*)^2 (2s\sigma)^2 (2s\sigma^*)^2 (2p\pi)^4 (2p\sigma)^2.$$

Die drei detektierten Banden des Photoelektronen-Spektrums gehören zu Elektronen aus den drei energetisch höchsten besetzten Molekülorbitalen, da diese die niedrigsten Bindungs- bzw. Ionisationsenergien E_{ion} besitzen. Die Bindungsenergie kann in erster Näherung aus der Differenz der Energie der ionisierenden He-Strahlung ($E_{\text{He}} = 58,4 \text{ nm} = 21,21 \text{ eV}$) und der kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen bestimmt werden, vgl. Abb. L.28:

$$E_{\text{ion}} = E_{\text{He}} - E_{\text{kin}}.$$

E_{kin}/eV	E_{ion}/eV	Molekül-orbital	Schwingungskonstante $\bar{\nu}_e/\text{cm}^{-1}$
7,2	14,0	$2p\sigma$	
4,9	16,3	$2p\pi$	1610
1,7	19,5	$2s\sigma^*$	2420

Die aus den Abständen der vibronischen Maxima der Banden berechneten $\bar{\nu}_e$ entsprechen in etwa den Schwingungskonstanten in den jeweiligen angeregten Zuständen des CO^+ . Im Grundzustand des neutralen CO findet man $\bar{\nu}_e = 2143 \text{ cm}^{-1}$. Das Entfernen eines $2p\pi$ -Elektrons lockert die Bindung, so daß die Schwingungsfrequenz abnimmt. $2p\pi$ kann somit als bindendes Orbital identifiziert werden, $2s\sigma^*$ dagegen als antibindendes.

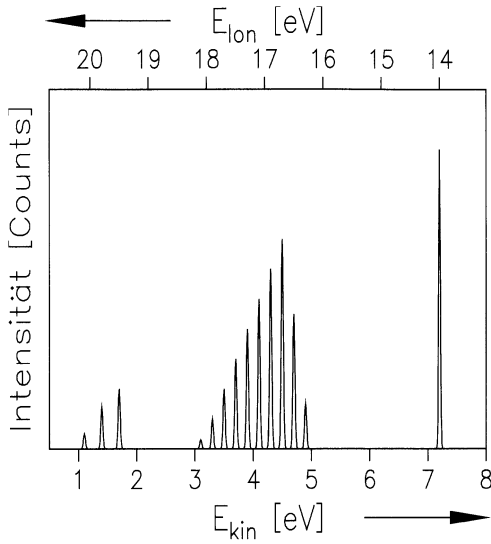


Abb. L.28. Photoelektronen-Spektrum von CO bei Anregung mit 21,21 eV. Zu Aufgabe 15.7

15.8 Aus den Abständen der vibronischen Maxima in der 9 eV-Bande des Photoelektronen-Spektrums von H_2O läßt sich die Schwingungskonstante $\bar{\nu}_e$ des zugehörigen Molekülorbitals bestimmen:

$$\Delta E = 0,41 \text{ eV} \Rightarrow \bar{\nu}_e = 3306 \text{ cm}^{-1}.$$

Dieser Wert ist vergleichbar mit der Schwingungskonstanten $\bar{\nu}_1 = 3657 \text{ cm}^{-1}$ der symmetrischen Streckschwingung von neutralem H_2O . Für die 7 eV-Bande berechnet man gemäß

$$\Delta E = 0,125 \text{ eV} \Rightarrow \bar{\nu}_e = 1008 \text{ cm}^{-1}$$

einen Wert, der gegenüber $\bar{\nu}_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$ für die Biegeschwingung stärker verschoben ist. Dies legt nahe, daß das 7 eV-Elektron aus einem stärker bindenden Orbital stammt, da seine Anregung das Schwingungsverhalten des Moleküls stärker beeinflusst.

Kapitel 18

18.1 a) Der Kernspin kann als klassischer Drehimpuls \mathbf{I} aufgefaßt werden. Diesem ordnet man ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$ zu:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}, \quad (1)$$

wobei als Proportionalitätskonstante das gyromagnetische Verhältnis γ eingeführt wird. In einem konstanten äußeren

Magnetfeld \mathbf{B} wirkt auf den Spin daher ein Drehmoment, das gleich der zeitlichen Änderung des Drehimpulses ist:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{I} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}. \quad (2)$$

Mit (1) ergibt dies die Bewegungsgleichung des magnetischen Moments:

$$\frac{d}{dt} \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma \mathbf{B}) \quad (3)$$

sowie des Kernspins:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{I} = \mathbf{I} \times (\gamma \mathbf{B}). \quad (4)$$

Um diese Bewegungsgleichung zu lösen, führt man ein rotierendes Koordinatensystem mit den Einheitsvektoren $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ ein, die im ruhenden Laborsystem gemäß

$$\frac{d}{dt} \mathbf{i} = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{i} \quad (5)$$

mit der Frequenz $\boldsymbol{\Omega}$ rotieren. Das totale Differential (3) wird damit zu

$$\frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\Omega} \times \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{B}. \quad (6)$$

Der zweite Summand auf der linken Seite beschreibt die Rotation des Koordinatensystems, während der erste Term die zeitliche Veränderung von $\boldsymbol{\mu}$ im rotierenden System angibt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma \mathbf{B} + \boldsymbol{\Omega}). \quad (7)$$

Im Ruhesystem von $\boldsymbol{\mu}$ ist seine Zeitableitung null, so daß dafür aus (7) die Larmorfrequenz $\boldsymbol{\Omega}_L$ folgt, mit der das Ruhesystem und damit der Vektor $\boldsymbol{\mu}$ im Laborsystem rotiert:

$$\boldsymbol{\Omega}_L = -\gamma \mathbf{B}. \quad (8)$$

Im statischen Magnetfeld führen also $\boldsymbol{\mu}$ und nach (1) auch der Kernspin \mathbf{I} eine Präzessionsbewegung mit der Frequenz $\boldsymbol{\Omega}_L$ um die Richtung des Feldes aus.

b) Das gyromagnetische Verhältnis γ für einen speziellen Kern berechnet man aus dem jeweiligen Kern-g-Faktor g_I (5,58569 für ^1H), dem Kernmagneton $\mu_K = 0,505 \cdot 10^{-26} \text{ A m}^2$ und dem Planckschen Wirkungsquantum \hbar gemäß

$$\gamma = \frac{g_I \mu_K}{\hbar}. \quad (9)$$

Für die Larmorfrequenz $\nu_L = \frac{1}{2\pi} \boldsymbol{\Omega}_L$ folgt daraus mit (8)

$$\nu_L = \frac{g_I \mu_K}{h} B \quad (10)$$

und mit dem gegebenen Wert für das Erdmagnetfeld B

$$\nu_L = 553,4 \text{ Hz.}$$

18.2 a) Setzt man das feste Magnetfeld $B = 2,166 \text{ T}$ in den Ausdruck (10) aus Aufgabe 18.1 für die Larmorfrequenz eines Protons ein, so findet man

$$\nu_L = 9,22 \cdot 10^7 \text{ Hz} = 92,2 \text{ MHz.}$$

Dies ist jedoch die Frequenz des Radiosenders SDR3, die vom Stuttgarter Fernsehturm mit hoher Leistung ausgestrahlt wird. Der Diplomand befürchtet daher eine Störung seiner Messungen durch das Rundfunksignal (bzw. eine Störung des SDR3-Empfangs im Labor durch die NMR-Apparatur).

b) Löst man (10) aus Aufgabe 18.1 nach dem Magnetfeld B auf, so ergibt sich

$$B = \frac{h\nu}{\mu_K g_I}. \quad (1)$$

Mit dem g -Faktor $g_I = 5,58569$ für Protonen ^1H und der gegebenen Frequenz ν berechnet man die Feldstärke

$$B_H = 0,71 \text{ T.}$$

Dagegen erhält man mit $g_I = 1,40482$ für ^{13}C

$$B_C = 2,83 \text{ T.}$$

18.3 Wenn man das Resonanzmagnetfeld für den Standard TMS mit B_S und das Resonanzmagnetfeld für die Proben-substanz mit B_P benennt, so gehorcht die chemische Verschiebung δ der Gleichung

$$\delta = 10^6 \frac{B_S - B_P}{B_S}. \quad (1)$$

Zwischen δ und dem Feld B_P besteht also ein linearer Zusammenhang, so daß die Berechnung des Linienschwerpunkts eines Multipletts sowohl auf der B -Skala als auch auf der δ -Skala durchgeführt werden kann:

$$\langle B \rangle = \frac{1}{2} (B'_P + B''_P) \quad (2)$$

$$\text{oder } \langle \delta \rangle = \frac{1}{2} (\delta' + \delta'') \quad (3)$$

(für ein Liniendublett). Als chemische Verschiebung der Kerne A und B wird jeweils der Schwerpunkt der Dubletts angegeben, da im Spezialfall schwacher Kopplung $J \ll \delta$ die Aufspaltung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung symmetrisch zur Lage der unaufgespaltenen Linie erfolgt:

$$\delta_A = 5,75 \text{ ppm} \quad \text{und} \quad \delta_B = 1,05 \text{ ppm}$$

(Zuordnung A und B willkürlich). Die Dublett-Aufspaltung der beiden Linien wird durch Dipol-Dipol-Kopplung zwischen zwei Kernen mit Spins $\frac{1}{2}$ und der Kopplungskonstanten J_{AB} verursacht. Sie entspricht dem Linienabstand in den beiden Dubletts:

$$J_{AB} = 0,1 \text{ ppm.}$$

Weil nach (10) aus Aufgabe 18.1 die Resonanzfrequenz

$$\nu = \frac{g_I \mu_K}{h} B \quad (4)$$

dem Resonanzfeld proportional ist, kann die chemische Verschiebung nach (1) auch im Frequenzraum ausgedrückt werden:

$$\delta = 10^6 \frac{\nu_S - \nu_P}{\nu_S}. \quad (5)$$

Die Kopplungskonstante, also der Linienabstand im Dublett, ist dann

$$J_{AB} = \Delta\nu_P = (-) 10^{-6} \nu_S \Delta\delta \quad (6)$$

und mit $\nu_S = 100 \text{ MHz}$ sowie $\Delta\delta = 0,1$

$$J_{AB} = 10 \text{ Hz.}$$

18.4 Ein elektronegatives Nachbaratom entzieht der Umgebung eines Spins Elektronen und verringert damit die magnetische Abschirmung der Elektronen an den Kernen. Resonanz tritt dann schon bei geringerem B -Feld auf, so daß die chemische Verschiebung δ größer wird.

Aus den Größenverhältnissen der Elektronegativitäten EN der Nachbaratome $X = \text{O}, \text{N}, \text{C}$

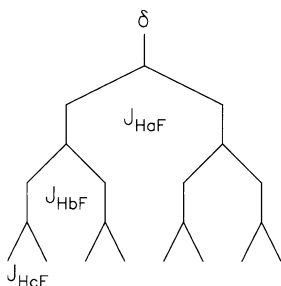
$$EN_{\text{O}} > EN_{\text{N}} > EN_{\text{C}}$$

folgt für die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen

$$\delta(\text{O} - \text{CH}_3) > \delta(\text{N} - \text{CH}_3) > \delta(\text{C} - \text{CH}_3)$$

oder genauer: $\delta(\text{O} - \text{CH}_3) \approx 3,3 \text{ ppm}$, $\delta(\text{N} - \text{CH}_3) \approx 2,3 \text{ ppm}$ und $\delta(\text{C} - \text{CH}_3) \approx 0,9 \text{ ppm}$.

18.5 Für das NMR-Spektrum des Fluor-Kerns sind die Kopplungskonstanten J_{HH} zwischen den Protonen irrelevant, sofern, wie im vorliegenden Fall, die chemischen Verschiebungen δ der drei inäquivalenten Protonen stark unterschiedlich sind: $\Delta\delta \gg J_{\text{H}_i\text{H}_j}$ (die Protonen sind sozusagen „sehr inäquivalent“). Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung des F-Kerns mit dem Proton H_a bewirkt dann eine zweifache Aufspaltung der F-Resonanzlinie mit Linienabstand $J_{\text{H}_a\text{F}}$, die Wechselwirkung mit H_b eine weitere Aufspaltung bei-



der Linien in Paare mit Abstand J_{H_bF} und schließlich die Wechselwirkung mit H_c eine Aufspaltung jeder Linie in zwei neue mit Abstand J_{H_cF} . Daraus resultiert letztlich eine Aufspaltung in $2^3 = 8$ Linien gleicher Intensität.

H_a	H_b	H_c	$\Delta\nu$ gegenüber Oktett-Schwerpunkt
\uparrow	\uparrow	\uparrow	$\frac{1}{2}(85 + 50 + 20) \text{ Hz} = 77.5 \text{ Hz}$
\uparrow	\uparrow	\downarrow	$\frac{1}{2}(85 + 50 - 20) \text{ Hz} = 57.5 \text{ Hz}$
\uparrow	\downarrow	\uparrow	$\frac{1}{2}(85 - 50 + 20) \text{ Hz} = 27.5 \text{ Hz}$
\uparrow	\downarrow	\downarrow	$\frac{1}{2}(85 - 50 - 20) \text{ Hz} = 7.5 \text{ Hz}$
\downarrow	\uparrow	\uparrow	$\frac{1}{2}(-85 + 50 + 20) \text{ Hz} = -7.5 \text{ Hz}$
\downarrow	\uparrow	\downarrow	$\frac{1}{2}(-85 + 50 - 20) \text{ Hz} = -27.5 \text{ Hz}$
\downarrow	\downarrow	\uparrow	$\frac{1}{2}(-85 - 50 + 20) \text{ Hz} = -57.5 \text{ Hz}$
\downarrow	\downarrow	\downarrow	$\frac{1}{2}(-85 - 50 - 20) \text{ Hz} = -77.5 \text{ Hz}$

18.6 In 1,1,2-Trichlorethan $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}^b\text{Cl}_2$ existieren zwei Sorten a und b inäquivalenter Protonen. Da sich das H^b in unmittelbarer Nachbarschaft zweier elektronegativer Chloratome befindet, ist seine chemische Verschiebung größer als die der beiden H^a , deren C-Atom nur mit einem Cl substituiert ist.

Aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit H^b spaltet die Linie der beiden H^a -Protonen in zwei Linien mit Abstand $J_{H^aH^b}$ und gleicher Intensität auf, die H^b -Resonanz dagegen durch die Kopplung mit den beiden H^a in drei Linien mit Abstand $J_{H^aH^b}$ und relativen Intensitätsverhältnissen 1:2:1. Das integrale Intensitätsverhältnis der Resonanzsignale von H^a (zwei Protonen) zu H^b (ein Proton) ist 2:1.

Im gemessenen Spektrum findet man ein Dublett bei $\delta = 3,95 \text{ ppm}$ (H^a) und ein Triplet bei $\delta = 5,77 \text{ ppm}$ (H^b). Die Linienaufspaltung beträgt jeweils $J_{H^aH^b} = 6,0 \text{ Hz}$. Darüber hinaus beobachtet man einen kleineren Lösungsmittelpeak bei $\delta = 7,28 \text{ ppm}$, der durch Verunreinigungen des CDCl_3 mit CHCl_3 herrührt.

18.7 Im Spektrum von $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2^b - \text{CH}_2^c - \text{NO}_2$ erfolgt die Zuordnung der Signale zu den inäquivalenten Pro-

tenarten aufgrund des induktiven Effekts der elektronenziehenden NO_2 -Gruppe: wegen der geringsten Elektronendichte und Kernabschirmung am Ort der H^c -Protonen tritt ihre Resonanz beim niedrigsten B -Feld auf, so daß ihre chemische Verschiebung den größten Wert besitzt:

$$\delta_c = 4,38 \text{ ppm.}$$

Berücksichtigt man die Fernwirkung auf die beiden anderen Protonengruppen, so gewinnt man

$$\delta_b = 2,07 \text{ ppm} \quad \text{und} \quad \delta_a = 1,03 \text{ ppm.}$$

Durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den beiden H^b spaltet die H^c -Linie in ein Triplet auf. Da keine zusätzliche Aufspaltung durch Wechselwirkung mit den H^a zu erkennen ist, schließt man auf eine vernachlässigbare Kopplungskonstante J_{ac} :

$$J_{ac} \approx 0.$$

Dieselbe Aussage leitet man aus der dreifachen Aufspaltung des H^a -Signals ab. Sie gilt lediglich im Rahmen der Meßgenauigkeit, d.h. der Auflösung des Spektrometers.

Für die H^b -Linie würde man wegen der Wechselwirkung mit drei Protonen H^a und zwei Protonen H^c eine $4 \cdot 3 = 12$ -fache Aufspaltung erwarten. Aus der Multiplizität 6 folgert man jedoch, daß eine Wechselwirkung mit fünf hierfür äquivalenten Protonen ($5 + 1 = 6$ -fache Aufspaltung) und somit eine gleich starke Kopplung von H^b an H^a und H^c vorliegt:

$$J_{ba} = J_{bc}.$$

In Wirklichkeit treten geringe Abweichungen vom einfachen Sextettmuster auf, weil $J_{ba} = J_{bc}$ nicht exakt zutrifft.

18.8 a) Im Molekül $\text{CH}_3\text{CH}^b\text{O}$ gibt es zwei Sorten a und b inäquivalenter Protonen. Unter Berücksichtigung des induktiven Effekts des elektronegativen Sauerstoffatoms der Aldehydgruppe erkennt man für die chemischen Verschiebungen der beiden Protonen

$$\delta_b > \delta_a.$$

Die genauen Zahlenwerte sind dem Aufgabenteil b) zu entnehmen:

$$\delta_a = 2,20 \text{ ppm} \quad \text{und} \quad \delta_b = 9,80 \text{ ppm.}$$

Das Verhältnis der integralen Intensitäten der Signale von drei Kernen H^a zu einem Kern H^b lautet näherungsweise 3:1.

Die H^a -Linie spaltet in ein Dublett gleich hoher Linien mit Abstand $J = 2,9 \text{ Hz}$ auf, die H^b -Resonanz dagegen in

ein Quartett mit demselben Linienabstand und den relativen Intensitätsverhältnissen 1:3:3:1.

b) Die chemische Verschiebung δ berechnet sich aus den Resonanzfeldstärken B_S für den Standard TMS und B_P für die Probe nach der Formel

$$\delta = 10^6 \cdot \frac{B_S - B_P}{B_S}. \quad (1)$$

Der lineare Zusammenhang zwischen δ und B_P erlaubt es, aus dem Unterschied $\Delta\delta$ zwischen den chemischen Verschiebungen zweier Protonensorten direkt auf den Unterschied ΔB_P der magnetischen Resonanzfeldstärken zu schließen. Da für den Standard die chemische Verschiebung $\delta_S = 0$ definiert ist, entspricht das äußere B_0 -Feld dem Wert von B_S , so daß aus (1) folgt:

$$\Delta B_P = (-) 10^{-6} B_S \Delta\delta. \quad (2)$$

Mit $\Delta\delta = 7,6$ ppm erhält man

$$\text{für } B_0 = 1,5 \text{ T: } \Delta B_P = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ T},$$

$$\text{für } B_0 = 7,0 \text{ T: } \Delta B_P = 5,32 \cdot 10^{-5} \text{ T}.$$

Die Unterschiede ΔB_P der Resonanzfeldstärken entsprechen den Unterschieden der lokalen Magnetfelder in den verschiedenen Molekülbereichen.

18.9 Für die Vorhersage des NMR-Spektrums von unvollständig deuteriertem Aceton $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H}$ ist lediglich die Kopplung des Protons an die beiden Deuteriumkerne der CD_2H -Gruppe zu berücksichtigen. Da der Spin der Deuteriumkerne den Wert $I = 1$ besitzt, gibt es drei Einstellungsmöglichkeiten in Richtung des äußeren Magnetfeldes: $m_I = -1, 0, 1$. Die neun möglichen Kombinationen für zwei Spins lauten

$$\begin{aligned} & (+1, +1); (+1, 0); (+1, -1); (0, +1); \\ & (0, 0); (0, -1); (-1, +1); (-1, 0); (-1, -1). \end{aligned}$$

Aus der Kopplung des Protonenspins an die beiden Deuteriumspins ergibt sich daher ein Multiplett aus fünf äquidistanten Linien (Pentett; Linienabstand J_{HD}) mit den relativen Linienintensitäten 1:2:3:2:1, wie man der Anzahl der jeweiligen Kombinationsmöglichkeiten für den Gesamtspin der beiden D-Kerne ($m_{I_{\text{ges}}} = -2, -1, 0, 1, 2$) entnimmt.

18.10 Aufgrund von Diffusion, Rotation oder anderen Prozessen ändert sich die magnetische Umgebung eines Spins ständig, z.B. durch Änderung von Abstand und Winkel zu einem benachbarten Dipol. Im Modell wird dies simuliert, indem man dem zeitlich konstanten äußeren Magnetfeld B_0 ein statistisch fluktuierendes Feld überlagert,

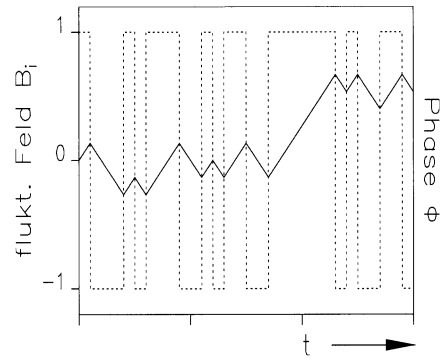


Abb. L.29. Phase φ des Spins im fluktuierenden Magnetfeld (\cdots Magnetfeld $B_0 \pm B_i$, — Phasenverschiebung φ gegenüber Spins im B_0 -Feld)

das die Werte $+B_i$ und $-B_i$ annehmen kann. Die Verschiebung der Präzessionsfrequenz des Spins gegenüber der Frequenz ω_0 im B_0 -Feld beträgt dann

$$\Delta\omega_0 = \pm \gamma B_i. \quad (1)$$

Ist τ die mittlere Zeit, während der die magnetische Umgebung konstant bleibt, so folgt für die mittlere Phasenverschiebung $\delta\varphi$, die der präzedierende Spin zwischen zwei aufeinanderfolgenden Feldsprüngen im Vergleich zu einem Spin im Feld B_0 erfährt,

$$\delta\varphi = \pm \tau \gamma B_i \quad (2)$$

mit $\delta\varphi \ll 1$. Die zeitliche Änderung des Phasenwinkels φ kann mit einem „random walk“ verglichen werden, bei dem ein Betrunkenener auf einem geraden Weg abwechselnd vorwärts und rückwärts torkelt, Abb. L.29. Die nach n Schritten der Länge s von ihm zurückgelegte Strecke L beträgt, als mittlere quadratische Weglänge ausgedrückt,

$$\langle L^2 \rangle = n s^2. \quad (3)$$

Auf das Modell des Spins im fluktuierenden B -Feld übertragen, bedeutet dies

$$\langle \varphi^2 \rangle = n (\delta\varphi)^2 = n \tau^2 \gamma^2 B_i^2. \quad (4)$$

Hier ist $\langle \varphi^2 \rangle$ die mittlere quadratische Phasenverschiebung gegenüber dem Spin im B_0 -Feld. Der Spin trägt näherungsweise so lange zum Resonanzsignal bei, bis seine Phasenverschiebung den Wert 1 rad erreicht. Die Zahl n der Schritte, die dazu notwendig sind, ergibt sich aus (4) zu

$$n = \frac{1}{\tau^2 \gamma^2 B_i^2}. \quad (5)$$

Die Zeit für n Fluktuationen der mittleren Dauer τ , also die Zeit für hinreichenden Phasenverlust des Spins gegen-

über dem Spin im B_0 -Feld, wird in der Blochschen Theorie als transversale Relaxationszeit T_2 bezeichnet:

$$T_2 = n \tau = \frac{1}{\tau \gamma^2 B_i^2}. \quad (6)$$

Dagegen lautet das Ergebnis im starren Gitter, in dem lediglich die zeitlich unveränderlichen magnetischen Umgebungen B_0 und $B_0 \pm B_i$ vorliegen,

$$T_2' = \frac{1}{\gamma B_i}. \quad (7)$$

Aus (6) folgt die Linienbreite für den Fall der schnellen Fluktuationen mit der charakteristischen Zeit τ zu

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_2} = \tau \gamma^2 B_i^2. \quad (8)$$

Mit (7) und (8) erhält man einen Ausdruck für die von den Fluktuationen verursachte Linienverschmälerung gegenüber der Breite $\Delta\omega_0$ im starren Gitter:

$$\Delta\omega = (\Delta\omega_0)^2 \cdot \tau. \quad (9)$$

Die Voraussetzung $\delta\varphi \ll 1$ bedingt $\Delta\omega_0 \cdot \tau \ll 1$, so daß

$$\Delta\omega \ll \Delta\omega_0. \quad (10)$$

Die Bewegungsverschmälerung wirkt sich also umso drastischer aus, je kürzer die mittlere Fluktuationszeit τ ist.

18.11 In Flüssigkeiten sind die Fluktuationen des lokalen Magnetfeldes am Ort eines Spins oft sehr viel schneller als im Festkörper, in dem es weder Diffusion noch Rotation der Moleküle gibt. Gemäß (6) aus Aufgabe 18.10 hängt die transversale Relaxationszeit T_2 von der mittleren Fluktuationszeit τ und der Stärke B_i der Feldfluktuationen ab:

$$T_2 = n \tau = \frac{1}{\tau \gamma^2 B_i^2}.$$

Sie ist daher in Flüssigkeiten ($T_2 \approx 10^{-4} - 10$ s) größer als in Festkörpern ($T_2 \approx 10^{-4}$ s). Die kürzere Lebensdauer der phasenkohärenten Spinzustände in Festkörpern führt wegen der Unschärferelation zu breiteren NMR-Linien (T_2 : Phasenverlustzeit).

18.12 a) Bei niedriger Austauschfrequenz findet man zwei getrennte Resonanzsignale, die um $\Delta\nu = 39$ Hz voneinander getrennt sind. Die beiden Linien beginnen zu verschmelzen, wenn ihre durch die Lebensdauer bestimmte Breite $\Delta\omega_L$ dem Abstand im Frequenzraum entspricht. Eine einzige Linie beobachtet man demnach für den Fall

$$\Delta\omega_L > 2\pi \Delta\nu. \quad (1)$$

Die Linienbreite $\Delta\omega_L$ ist mit der Lebensdauer τ der Zustände (d.h. der magnetischen Umgebungen) gekoppelt:

$$\Delta\omega_L = \frac{1}{\tau}. \quad (2)$$

Aus (1) und (2) gewinnt man

$$\tau < \frac{1}{2\pi \Delta\nu} \quad (3)$$

und somit für die Austauschfrequenz $\nu_A = \frac{1}{\tau}$ zwischen den unterschiedlichen Umgebungen:

$$\nu_A = \frac{1}{\tau} = 2\pi \Delta\nu. \quad (4)$$

Mit dem für $\Delta\nu$ gegebenen Wert ermittelt man

$$\nu_A = 245 \text{ Hz.}$$

b) Der Cyclohexanring liegt in drei verschiedenen Konformationen vor, von denen zwei als sesselförmig, die dritte als wannenförmig beschrieben werden können. Bei der Inversion zwischen den beiden Sessel- und der Wannenkonformation springt der Methylsubstituent zwischen axialer und äquatorialer Stellung und somit zwischen unterschiedlichen magnetischen Umgebungen.

Die Protonen der Methylgruppe zeigen je nach Stellung verschiedene chemische Verschiebungen, so daß man bei niedriger Temperatur zwei Gruppen von NMR-Linien findet. Bei Erhöhung der Probentemperatur nimmt die Inversionsfrequenz zu, bis gemäß (a) eine Linienverbreiterung und -verschmelzung und schließlich bei hoher Frequenz eine Austauschverschmälerung auftritt (vgl. Aufgabe 18.10).

18.13 a) Für die Manipulation des Einzelsperiments bleibt maximal die Zeit bis zum völligen Zerfall der Phasenkohärenz, d.h. die transversale Relaxationszeit T_2 :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}.$$

Hierin ist T_2' zusammengesetzt aus den inhomogenen Anteilen (z.B. durch unterschiedliche B -Felder an den verschiedenen Kernorten) und den homogenen Anteilen aufgrund von Spin-Spin-Wechselwirkungen. T_1 kennzeichnet die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit.

b) Die Pulsfolge $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau$ wird beim Spin-Echo-Verfahren benutzt, um die inhomogenen Anteile der Phasenverlustzeit T_2 auszuschalten (lokale Unterschiede des B -Feldes, chemische Verschiebung, etc.).

Einstrahlen einer zweiten Hochfrequenz führt zu häufigem und schnellem Umklappen der Spins derjenigen Kernsorte, die sich mit dieser zweiten Frequenz in Reso-

nanz befindet. Dadurch wird die anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit diesen Kernen ausgemittelt.

18.14 Statt wie beim Spin-Echo-Verfahren viele Einzelmessungen mit unterschiedlichem τ durchzuführen, kann man die Abnahme der Echohöhe auch in einer einzigen Messung verfolgen, wenn man bei der Methode nach Carr und Purcell mehrere π -Pulse zu den Zeiten $\tau, 3\tau, 5\tau, \dots$ anlegt und dadurch Echos nach Ablauf von $2\tau, 4\tau, 6\tau, \dots$ erhält, Abb. L.30. Die Pulsfolge stellt sich wie folgt dar:

$$\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau - \text{Echo} - \tau - \pi - \tau - \text{Echo} - \tau - \pi - \dots$$

Die Magnetisierung wird zunächst in die $x-y$ -Ebene gedreht, nimmt dann wegen des Auffächerns der Spins ab und wächst nach dem Spiegeln der Spins an der y -Achse durch den π -Puls wieder bis zum Echo. Daraufhin fächern die Spins in der entgegengesetzten Richtung auf, und der Vorgang wiederholt sich.

Die Abnahme der Echohöhe liegt auch hier (außer in der longitudinalen Relaxation) allein in der homogenen, durch Spin-Spin-Wechselwirkung verursachten, Relaxation begründet, so daß die Relaxationszeit $T_{2,\text{hom}}$ einfach ermittelt werden kann. Die Echohöhe nimmt ab gemäß

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) \cdot e^{-1/T_{2,\text{hom}}}$$

mit $t = n \cdot 2\tau$.

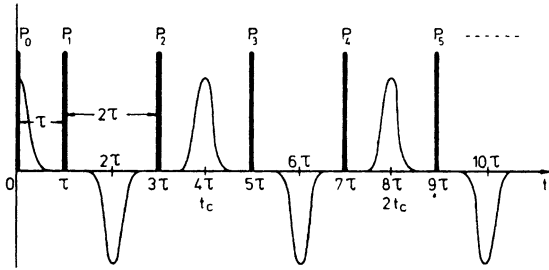


Abb. L.30. Pulsfolge und Echos bei der Carr-Purcell-Methode. Nach M. Mehring: *Principles of High Resolution NMR in Solids*; Kap. 3 (Springer, Berlin Heidelberg 1983)

18.15 Wir schreiben die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\dot{\psi} = H\psi \quad (1)$$

in der Form

$$\dot{\psi} = -\frac{i}{\hbar}H\psi. \quad (2)$$

Die formale Lösung lautet

$$\psi = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\psi(0). \quad (3)$$

Durch Einsetzen von (3) in

$$\int \psi^* D \psi dx, \quad (4)$$

wobei D ein beliebiger Operator ist, erhalten wir

$$= \int \left[e^{\frac{i}{\hbar}Ht}\psi^*(0) \right] D e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\psi(0) dx. \quad (5)$$

Da H ein hermitescher Operator ist, gilt

$$\int (H\psi^*)\phi dx = \int \psi^* H\phi dx \quad (6)$$

und ebenso

$$\int (H^n \psi^*)\phi dx = \int \psi^* H^n \phi dx. \quad (7)$$

Mit Hilfe von (7) und

$$e^{\frac{i}{\hbar}Ht} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} H^n \quad (8)$$

erhalten wir in (5)

$$\int \psi^*(0) \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}Ht} D e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}}_{D_H(t)} \psi(0) dx. \quad (9)$$

Unter Benutzung der bra-ket-Schreibweise folgt aus (4) und (9)

$$\langle \psi(t) | D | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | D_H(t) | \psi(0) \rangle, \quad (10)$$

wobei

$$D_H = e^{\frac{i}{\hbar}Ht} D e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}. \quad (11)$$

Differenzieren wir beide Seiten in (11) nach der Zeit, so folgt

$$\dot{D}_H(t) = \frac{i}{\hbar} H \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}Ht} D e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}}_{D_H} - \frac{i}{\hbar} \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}Ht} D e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}}_{D_H} H, \quad (12)$$

$$= \frac{i}{\hbar} (H D_H - D_H H), \quad (13)$$

oder schließlich mit der Kommutator-Schreibweise

$$\dot{D}_H = \frac{i}{\hbar} [H, D_H]. \quad (14)$$

18.16 Wir stellen die Spinfunktion als Überlagerung

$$|\varphi\rangle = a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle \quad (15)$$

dar, wobei

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (16)$$

In Einheiten von \hbar lautet der Operator für die x -Komponente des Drehimpulses

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Wir berechnen dessen Erwartungswert

$$\langle \varphi | I_x | \varphi \rangle = (a^* \langle \uparrow | + b^* \langle \downarrow |) I_x (a | \uparrow \rangle + b | \downarrow \rangle), \quad (18)$$

wobei gilt

$$\langle \uparrow | I_x | \uparrow \rangle = 0, \quad (19)$$

$$\langle \downarrow | I_x | \downarrow \rangle = 0, \quad (20)$$

$$\langle \downarrow | I_x | \uparrow \rangle = \frac{1}{2}, \quad (21)$$

$$\langle \uparrow | I_x | \downarrow \rangle = \frac{1}{2}. \quad (22)$$

Mit (19–22) ergibt sich für (18)

$$\frac{1}{2} (a^* b + b^* a). \quad (23)$$

Setzen wir hierin $a = ce^{i\varphi/2}$, $b = ce^{-i\varphi/2}$, so ergibt sich für den Erwartungswert der x -Komponente

$$\frac{1}{2} |c|^2 (e^{-i\varphi} + e^{i\varphi}) = |c|^2 \cos \varphi \quad (24)$$

und entsprechend für die y -Komponente

$$\langle \varphi | I_y | \varphi \rangle = -|c|^2 \sin \varphi \quad (25)$$

sowie

$$\langle \varphi | I_z | \varphi \rangle = 0. \quad (26)$$

Der Erwartungswert des Spin-Vektors führt also eine kohärente Rotationsbewegung aus.

18.17 Wir gehen aus von den üblichen Vertauschungsrelationen

$$I_x I_y - I_y I_x = i I_z, I_y I_z - I_z I_y = i I_x, I_z I_x - I_x I_z = i I_y \quad (27)$$

und der Heisenbergschen Bewegungsgleichung

$$\dot{I}_{kx} = \frac{i}{\hbar} [H, I_{kx}]. \quad (28)$$

Mit

$$H = \hbar J I_{kz} I_{lz}, \quad l \neq k \quad (29)$$

und (27) erhalten wir

$$\begin{aligned} \dot{I}_{kx} &= i2J [I_{kz} I_{lz}, I_{kx}] \\ &= i2J I_{lz} \underbrace{[I_{kz}, I_{kx}]}_{iI_{ky}} \end{aligned} \quad (30)$$

und damit

$$\dot{I}_{kx} = -2J I_{lz} I_{ky}. \quad (31)$$

Da diese Gleichung nicht geschlossen ist, bilden wir eine weitere Heisenberg-Gleichung

$$\begin{aligned} (I_{ky} I_{lz})' &= i2J [I_{kz} I_{lz}, I_{ky} I_{lz}] \\ &= i2J \underbrace{I_{lz}^2}_{\frac{1}{4}} \underbrace{[I_{kz}, I_{ky}]}_{-iI_{kx}} \end{aligned} \quad (32)$$

und erhalten

$$(I_{ky} I_{lz})' = \frac{1}{2} J I_{kx}. \quad (33)$$

Aus (31) und (33) erhalten wir in herkömmlicher Weise

$$\ddot{I}_{kx} = -J^2 I_{kx}. \quad (34)$$

Die Lösung lautet

$$I_{kx}(t) = a \cos Jt + b \sin Jt, \quad (35)$$

wobei

$$a = I_{kx}(0) \quad (36)$$

und wegen

$$\dot{I}_{kx}(0) = Jb = -2J (I_{lz} I_{ky})_{t=0} \quad (37)$$

sich b zu

$$b = -2 (I_{lz} I_{ky})_{t=0} \quad (38)$$

ergibt. Die gesuchte Lösung lautet also

$$I_{kx}(t) = I_{kx}(0) \cos Jt - 2 (I_{lz} I_{ky})_{t=0} \sin Jt. \quad (39)$$

Die Lösung für $I_{ky} I_{lz} = I_{lz} I_{ky}$ folgt unmittelbar aus (31) und (39).

18.18 Wir bilden

$$\begin{aligned} \langle \psi | I_{\pm}(0) | \psi \rangle &= (\alpha^* \langle \uparrow | + \beta^* \langle \downarrow |) [I_x(0) \pm i I_y(0)] \\ &\quad \times (\alpha | \uparrow \rangle + \beta | \downarrow \rangle). \end{aligned} \quad (40)$$

Bei Ausmultiplikation erhalten wir Ausdrücke der Form $\alpha^* \alpha \langle \uparrow | I_x | \uparrow \rangle$ usw. Diese lassen sich mit Hilfe von (19–22) und entsprechender Beziehungen für I_y auswerten. Es ergibt sich für (40)

$$e^{i\Omega t} \langle I_+ \rangle = e^{i\Omega t} \alpha^* \beta \quad (41)$$

und

$$e^{-i\Omega t} \langle I_- \rangle = e^{-i\Omega t} \alpha \beta^*. \quad (42)$$

Wir setzen

$$\alpha^* \beta = |\alpha| |\beta| e^{-i\varphi} \quad (43)$$

und erhalten

$$\langle I_x(t) \rangle = \frac{1}{2} [I_+(t) + I_-(t)] = |\alpha| |\beta| \cos(\Omega t - \varphi) \quad (44)$$

und

$$\langle I_y(t) \rangle = \frac{1}{2i} [I_+(t) - I_-(t)] = |\alpha| |\beta| \sin(\Omega t - \varphi), \quad (45)$$

woraus die Präzessionsbewegung ersichtlich wird.

18.19 Magnetisches Moment des Protons

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{m_0} \mathbf{s}, \quad (46)$$

Energie im Magnetfeld

$$V_s = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{B}. \quad (47)$$

Es gilt

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} = \frac{1}{\omega_\lambda} N_\lambda b_\lambda i(\mathbf{k}_\lambda \times \mathbf{e}_\lambda) e^{i\mathbf{k}_\lambda \mathbf{r}} + \text{c.c.} \quad (48)$$

mit

$$N_\lambda = \sqrt{\frac{\hbar \omega_\lambda}{2\epsilon_0 V}}. \quad (49)$$

Bei der üblichen experimentellen Anordnung (siehe auch Aufgabe 18.20) befindet sich der Spin in einem zeitlich konstanten \mathbf{B} -Feld in z -Richtung und einem hierzu senkrechten Wechselfeld (48). Dementsprechend wählen wir $\mathbf{k}_\lambda = (0, 0, k_z)$ und $\mathbf{e}_\lambda = (0, e_y, 0)$.

Wir erhalten

$$V_s = \frac{e}{m_0} \frac{1}{\omega_\lambda} \sqrt{\frac{\hbar \omega_\lambda}{2\epsilon_0 V}} i k_\lambda e^{i k_\lambda z} s_x b_\lambda + \text{h.c.} \quad (50)$$

Setzen wir $s_x = \frac{1}{2}(s_+ + s_-)$ und $s = \hbar \mathbf{I}$, so folgt

$$V_s = \frac{e}{2m_0} \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_\lambda V}} k_\lambda i e^{i k_\lambda z} \hbar (I_+ + I_-) b_\lambda + \text{h.c.} \quad (51)$$

Davon läßt sich sofort die gesuchte Kopplungskonstante ablesen. Zur „rotating wave“-Näherung gelangen wir, wenn wir die Bewegung der Operatoren im Heisenberg-Bild (ohne Wechselwirkung zwischen \mathbf{I} und \mathbf{B} (48)) untersuchen. Dann gilt $b_\lambda \sim e^{-i\omega_\lambda t}$, $I_\pm \sim e^{i\Omega t}$. In der Nähe von Resonanz $\Omega \approx \omega_\lambda$ variieren die Glieder $I_+ b_\lambda$, $I_- b_\lambda^+$ langsam, während die Glieder $I_+ b^+ \sim e^{i\Omega t + i\omega_\lambda t}$ und $I_- b$ rasch oszillieren und zur Wechselwirkungsenergie praktisch keinen Beitrag leisten. Sie werden daher in (51) vernachlässigt.

18.20 Wir gehen aus von

$$\dot{b}^+ = \frac{i}{\hbar} [H, b^+]. \quad (52)$$

Aufgrund der Vertauschungsrelationen

$$[b, b^+] = 1, \quad [b^+, I_x] = [b^+, I_y] = [b^+, I_z] = 0 \quad (53)$$

folgt

$$\dot{b}^+ = i\omega b^+ - g I_+. \quad (54)$$

Präzedierender Spin:

$$\langle I_+(t) \rangle = \langle I_+(0) \rangle e^{i\Omega t}. \quad (55)$$

Bewegungsgleichung mit Dämpfung:

$$\dot{b}^+ = i\omega b^+ - \kappa b^+ - g \langle I_+(0) \rangle e^{i\Omega t}. \quad (56)$$

Lösung:

$$b^+(t) = -g \langle I_+(0) \rangle e^{i\Omega t} (i\Omega - i\omega + \kappa)^{-1}. \quad (57)$$

Kapitel 19

19.1 Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und den Kernspins führt zur Hyperfein-Aufspaltung der ESR-Linie. Für die Zahl der Linien ist die Anzahl $2I + 1$ der verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten der Kernspins I zur Richtung des Elektronenspins ausschlaggebend. Die Spins der beteiligten Kerne sind $I = 0$ für ^{12}C ; $I = \frac{1}{2}$ für ^{13}C , ^1H und ^{19}F ; $I = 1$ für ^2D ; $I = \frac{3}{2}$ für ^{35}Cl und ^{37}Cl .

$[^{12}\text{CF}_2\text{H}]^\bullet$	6 Linien	(2-fache Aufspaltung durch H, 3-fach durch F_2 mit $I_{\text{ges}, \text{F}_2} = 1$);
$[^{13}\text{CF}_2\text{H}]^\bullet$	12 Linien	(zusätzlich 2-fache Aufspaltung durch ^{13}C);
$[^{12}\text{CF}_2\text{D}]^\bullet$	9 Linien	(3-fache Aufspaltung durch D, 3-fach durch F_2);
$[^{12}\text{CClH}_2]^\bullet$	12 Linien	(4-fache Aufspaltung durch Cl, 3-fach durch H_2).

19.2 a) Die Hyperfeinstruktur des Naphthalin-Radikals ergibt sich aus der Wechselwirkung des Elektronenspins mit zwei Gruppen α und β von je vier äquivalenten Protonen. Die Kopplungskonstanten sind a_α und a_β .

Für die Einstellung der vier äquivalenten α -Protonenspins $I = \frac{1}{2}$ bezüglich des Elektronenspins gibt es fünf Möglichkeiten ($M_I = 0, \pm 1, \pm 2$), so daß das ESR-Signal in fünf Linien im Abstand a_α und mit relativen Intensitäten 1:4:6:4:1 (Pascalsches Dreieck!) aufspaltet. Durch die Wechselwirkung mit den vier β -Protonenspins spaltet jede der fünf Linien wiederum in fünf Linien im Abstand a_β

und mit relativen Intensitäten 1:4:6:4:1 auf. Dadurch entstehen fünf Gruppen von je fünf Linien, wobei die Intensitätsverhältnisse und Abstände der Gruppenmaxima durch die α -Wechselwirkung gegeben sind (1:4:6:4:1; a_α).

Die 25 Linien können somit den Einstellungen (M_α, M_β) der Gesamtspins I_α und I_β der beiden Gruppen äquivalenter Protonen zugeordnet werden. Mit zunehmendem B -Feld, d.h. für die Linien des gegebenen Spektrums von links nach rechts, erhält man

$$\begin{aligned} &(-2, -2)(-2, -1)(-2, 0)(-1, -2)(-2, 1)(-1, -1) \\ &(-2, 2)(-1, 0)(0, -2)(-1, 1)(0, -1)(-1, 2)(0, 0) \\ &(1, -2)(0, 1)(1, -1)(0, 2)(1, 0)(2, -2)(1, 1)(2, -1) \\ &(1, 2)(2, 0)(2, 1)(2, 2). \end{aligned}$$

b) In Übereinstimmung mit der Bezeichnung der H-Positionen im Aufgabentext (Strukturformel) befindet sich im 1-Iodo-Naphthalin der Jodsubstituent an einer α -Position. Die Wechselwirkung des Elektronenspins mit den verbleibenden drei α -Protonenspins und den vier β -Spins führt dann zu einer Aufspaltung in 20 Linien, die sich in vier Pentetts unterteilen lassen. Das Intensitätsverhältnis der Gruppenmaxima ist 1:3:3:1, ihr Abstand a_α .

Im 2-Iodo-Naphthalin ersetzt das Jodatome dagegen ein β -Proton, so daß man eine Aufspaltung in fünf Quartetts und damit ebenfalls 20 Linien beobachtet. Die Intensitätsverhältnisse der Gruppenmaxima sind 1:4:6:4:1, ihr Abstand wiederum a_α .

Die Wechselwirkung mit dem Spin des ^{127}I -Kerns (Kernspin $\frac{5}{2}$) ist hier vernachlässigt. Sie würde jede der Linien nochmals sechsfach aufspalten.

c) Die Substitution eines Wasserstoffs durch eine Methylgruppe führt in Analogie zu (b) jeweils zu einer Aufspaltung des ESR-Signals in 20 Linien. Zusätzlich resultiert die Wechselwirkung mit den drei Methylprotonen in einer weiteren Quartettaufspaltung (1:3:3:1) jeder Linie – die Hyperfeinstruktur besteht also aus insgesamt 80 Linien.

19.3 a) Im $[\text{NH}_2]^\bullet$ -Radikal führt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Spin des Stickstoffkerns ^{14}N ($I = 1$) zu einer Aufspaltung des Signals in drei Linien gleicher Intensität im Abstand $a_N = 1,03 \text{ mT}$. Die Kopplung mit den beiden Protonenspins $I = \frac{1}{2}$ spaltet jede der drei Linien in ein Triplett auf (Linienabstand $a_H = 0,35 \text{ mT}$, Intensitätsverhältnis 1:2:1).

b) Das ESR-Spektrum des Azidradikals $[\text{N}_3]^\bullet$ weist eine Hyperfeinstruktur aus sieben Linien auf, die durch die Spin-Spin-Wechselwirkung des freien Elektrons mit dem Gesamtspin der drei Stickstoffkerne verursacht werden. Die Linien des Septetts besitzen die relativen Intensitäten 1:3:6:7:6:3:1, Abb. L.31 und L.32.

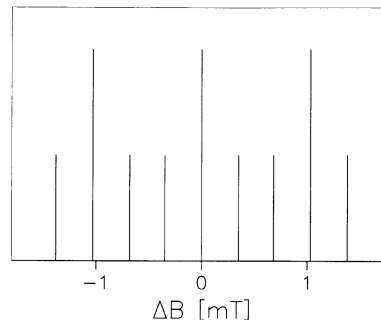


Abb. L.31. Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum des $[\text{N}_3]^\bullet$ -Radikals. Man findet neun Linien, die in drei Triplets eingeteilt werden können

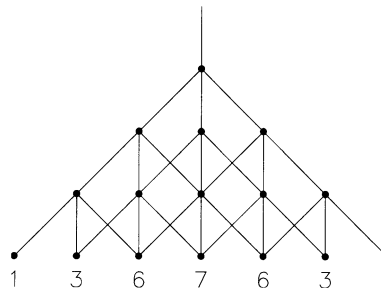


Abb. L.32. Da der Kernspin $I = 1$ ist, können die relativen Linienintensitäten nicht mit Hilfe des Pascalschen Dreiecks ermittelt werden. Man bedient sich stattdessen der „Stammbaummethode“ (Abzählen der verschiedenen Möglichkeiten, von der Spitze zu einem bestimmten Endpunkt zu gelangen)

19.4 a) Aus den Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten a_α und a_β von Naphthalin berechnet man mit Hilfe der McConnell-Gleichung die Spindichte an den C-Atomen α und β , Abb. L.33:

$$\begin{aligned} a_\alpha &= (-) 0,495 \text{ mT} \Rightarrow \rho_\alpha = 0,22 \\ a_\beta &= (-) 0,186 \text{ mT} \Rightarrow \rho_\beta = 0,08. \end{aligned}$$

Das π -Elektron ist zu 88% an den vier α -C-Atomen lokalisiert. Die Normierungsbedingung $\sum \rho_i = 1$ ist nicht gut erfüllt; man erhält vielmehr $\sum \rho_i = 1,2$. Die McConnell-Gleichung ist lediglich eine grobe Näherung. Über die

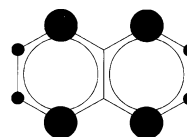
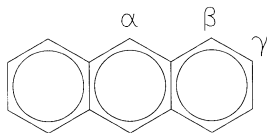


Abb. L.33. Verteilung der Spindichte im Naphthalin-Radikalanion. Das freie Elektron hält sich zu 22% an jedem der α -C-Atome auf, zu 8% an jedem der β -C-Atome

Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den beiden zentralen C-Atomen (ohne C–H-Bindung) ist keine Aussage möglich.



b) Die Zuordnung der angegebenen Werte q_i für die Spindichte an den inäquivalenten C-Positionen im Anthracen (siehe oben) kann durch einen Vergleich mit dem Naphthalin erfolgen. Die Spindichte q und damit die Kopplungsstärke a nehmen vom Zentrum des Moleküls nach außen hin ab, und man findet

$$q_\alpha = 0,193, \quad q_\beta = 0,097, \quad q_\gamma = 0,048.$$

Die Normierungsbedingung ist mit $\sum q_i = 0,966$ gut erfüllt. Unter Verwendung der McConnell-Gleichung bestimmt man aus den Spindichten die Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten für die Wechselwirkung des Elektronenspins mit den Protonenspins:

$$a_\alpha = Q q_\alpha = (-) 0,434 \text{ mT},$$

$$a_\beta = Q q_\beta = (-) 0,218 \text{ mT},$$

$$a_\gamma = Q q_\gamma = (-) 0,108 \text{ mT}.$$

Die Wechselwirkung des Elektronenspins mit den drei Sorten von Protonen führt zu den folgenden Aufspaltungen (Zahl der Linien, relative Intensitätsverhältnisse, Linienabstand):

$$H_\alpha : \quad 3 \text{ Linien, } 1:2:1, a_\alpha,$$

$$H_\beta : \quad 5 \text{ Linien, } 1:4:6:4:1, a_\beta,$$

$$H_\gamma : \quad 5 \text{ Linien, } 1:4:6:4:1, a_\gamma.$$

Man erwartet somit eine Hyperfeinstruktur-Aufspaltung des ESR-Signals von Anthracen in 75 Linien.

19.5 Die Resonanzfrequenz ν eines Elektrons im Magnetfeld der Stärke B ist gegeben durch die Beziehung

$$\nu = \frac{g \mu_B}{h} B \quad (1)$$

($\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$: Bohrsches Magneton). Daraus läßt sich bei gegebenen Werten für Frequenz und B -Feld der g -Faktor des Elektrons berechnen:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B}. \quad (2)$$

Da die Hyperfeinstrukturaufspaltung des Signals symmetrisch zum Linienschwerpunkt erfolgt, ist für das B -

Feld der Mittelwert der beiden Linienlagen einzusetzen ($B = 303,32 \text{ mT}$). Daraus gewinnt man

$$g = 2,0022$$

für ein Elektron in atomarem Wasserstoff. Die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist vom äußeren B -Feld unabhängig, so daß man die Kopplungskonstante direkt aus dem Abstand der beiden Hyperfeinstrukturlinien erhält:

$$a = \Delta B = 50,70 \text{ mT}.$$

19.6 Im CH_3 -Radikal wird die Hyperfeinstruktur der ESR-Linie durch die Wechselwirkung des freien Elektronenspins mit den drei äquivalenten Protonen mit Kernspin $I = \frac{1}{2}$ verursacht. Man beobachtet ein Quartett, für das die relativen Linienintensitäten 1:3:3:1 mit Hilfe des Pascalschen Dreiecks hergeleitet werden können.

Im dreifach deuterierten CD_3 -Radikal findet eine Wechselwirkung mit drei äquivalenten D-Kernspins $I = 1$ statt. Die Linienintensitäten im daraus resultierenden Septett bestimmt man mit der in Aufgabe 19.3b) beschriebenen Stammbaummethode zu 1:3:6:7:6:3:1.

19.7 Die sechs Protonen im Benzolmolekül sind chemisch und magnetisch äquivalent. Dies hat zwei Konsequenzen.

Zum einen findet zwischen den Kernen Spindiffusion statt, also ein schneller Austausch ihrer Spineinstellungen. Eine unterschiedliche Wechselwirkung des Elektrons mit den einzelnen Kernspins wird ausgemittelt, so daß man die äquivalenten Protonen nur in ihrer Gesamtheit, d.h. als Gesamtspin, betrachten kann. Diese Vorstellung geht auch in die Beschreibung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Erklärung der Feinstruktur von NMR-Spektren ein.

Zum anderen ist das freie Elektron des Benzol-Radikal-anions zu jeweils $\frac{1}{6}$ auf jedem der äquivalenten C-Atome lokalisiert, so daß sein Spin gleich stark mit jedem der sechs Protonen koppelt. Es spielt daher keine Rolle, wie die Spineinstellungen, die einen bestimmten Gesamtspin ergeben, auf die einzelnen Protonen verteilt sind.

Auf diese beiden intramolekularen Effekte hat die Rotation des Gesamtmoleküls keinerlei Einfluß. Sie verursacht somit kein Verschwinden der Hyperfeinstruktur aufgrund von Austauschphänomenen.

Um die hypothetische Austauschverschmälerung des ESR-Signals zu berechnen, sollen nun die aufgeführten Gegenargumente kurz ignoriert werden. Die Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstante für die Wechselwirkung des freien Elektronenspins mit den Protonenspins im Benzol beträgt $a = 0,375 \text{ mT}$. Die Hyperfeinstruktur des ESR-Signals verschwindet, wenn die Lebensdauer-Verbreiterung ν_L der einzelnen Linien dem Abstand $\Delta\nu_{\text{Hfs}}$ zweier benach-

barter Linien entspricht. Über die Heisenbergsche Unschärferelation erhält man die Lebensdauer τ eines Spinzustands gemäß

$$\Delta E \cdot \tau \equiv h \Delta \nu \cdot \tau = \hbar \quad (1)$$

und damit die Lebensdauer-Verbreiterung einer Hyperfeinstrukturlinie:

$$\nu_L = \Delta \nu = \frac{\hbar}{h \tau} = \frac{1}{2\pi \tau}. \quad (2)$$

Im Fall des um seine sechszählige Symmetrieachse rotierenden Benzolmoleküls ist die Lebensdauer eines bestimmten Spinzustands durch die Rotationsfrequenz ν_R begrenzt. Die Rotation führt zu einem raschen Austausch der Kernspinpositionen mit der Austauschfrequenz

$$\nu_A = \frac{1}{\tau} = 6 \nu_R. \quad (3)$$

Daraus folgt

$$\nu_L = \frac{6\nu_R}{2\pi} \quad (4)$$

und mit

$$\nu_L = \Delta \nu_{\text{Hfs}} = \frac{g \mu_B}{h} a \quad (5)$$

erhält man schließlich die Rotationsfrequenz, bei der nach dieser Modellvorstellung die Hyperfeinstruktur ausgemittelt sein sollte:

$$\nu_R = \frac{\pi g \mu_B}{3h} a. \quad (6)$$

Mit dem für a gegebenen Wert berechnet man

$$\nu_R = 1,10 \cdot 10^7 \text{ Hz.}$$

Die Rotationsfrequenz entspricht klassisch einer Rotationsenergie von

$$E_R = \frac{1}{2} \Theta_{\parallel} (2\pi \nu_R)^2 = 7,1 \cdot 10^{-30} \text{ J} \hat{=} 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}.$$

Die rotatorischen Energieniveaus des symmetrischen Kreiselmoleküls sind gegeben durch

$$F(J, K) = B J(J+1) + C K^2 \quad (7)$$

mit $K = -J \dots +J$ und den Rotationskonstanten

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta_{\perp}} = 0,19 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \\ C = \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\frac{1}{\Theta_{\parallel}} - \frac{1}{\Theta_{\perp}} \right) = -0,10 \text{ cm}^{-1}.$$

Dies zeigt, daß für gasförmiges Benzol bereits bei tiefsten Temperaturen die thermische Besetzung der rotatorischen

Anregungszustände ausreichen würde, um die Hyperfeinstruktur auszumitteln. Bei Messungen in der Gasphase wird diese Hyperfeinstruktur jedoch sehr wohl beobachtet. Die Annahme, daß die Rotation des Benzolmoleküls zu einer Austauschverschmälerung des ESR-Signals führt, muß somit falsch sein.

19.8 Exzitonen sind delokalisierte Anregungszustände, die sich aufgrund der Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen im Kristall bewegen können. Da die Stickstoff-Kernspins nicht einheitlich ausgerichtet sind, wird die unterschiedliche Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und Kernspins ausgemittelt, sofern die Hüpfate der Triplett-Exzitonen und damit die Austauschfrequenz zwischen verschiedenen Umgebungen des Elektronenspins groß genug ist. Es kommt also zur Bewegungsverschmälerung der durch die Hyperfeinstruktur verbreiterten Linien.

Dotiert man die NaNO_2 -Kristalle mit 1% KNO_2 , dann wirken die Gastmoleküle als Fallen für die Triplett-Exzitonen. Weil der Triplett-Anregungszustand auf den KNO_2 -Molekülen lokalisiert ist, sieht man nun die Hyperfeinstruktur.

19.9 Die Feinstrukturkonstante D des Pyrazins stellt einen quantenmechanischen Erwartungswert dar und beinhaltet die Integration des Elektronenabstands r_{12} und der Komponente z_{12} über den gesamten Ortsraum. Dazu ist die Kenntnis der exakten Triplettwellenfunktion ${}^3\Psi$ erforderlich. Im SI-System und mit der korrekten Einheit für D gilt

$$hc D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3}{4} g_e^2 \mu_B^2 \int {}^3\Psi^* \left(\frac{r_{12}^2 - 3z_{12}^2}{r_{12}^5} \right) {}^3\Psi dV_1 dV_2. \quad (1)$$

Man kann jedoch einen gemittelten Abstand r der beiden Elektronen, die sich im Triplettzustand befinden, bestimmen, wenn man sie als lokalisierte Punktdipole betrachtet. Man fordert also

$$r_{12} = r \stackrel{!}{=} \text{const.} \quad (2)$$

Da Pyrazin eine weitgehend planare Molekülstruktur besitzt, kann die z -Komponente des Abstands r vernachlässigt werden ($z_{12} \approx 0$), und man erhält

$$hc D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3}{4} g_e^2 \mu_B^2 \frac{1}{r^3} \int {}^3\Psi^* {}^3\Psi dV_1 dV_2. \quad (3)$$

Aufgrund der Normierungsbedingung für die Wellenfunktion ergibt das Integral den Wert 1. Im Punktdipolmodell gewinnt man somit für den mittleren Abstand r der beiden Triplettelektronenspins

$$r = \left(\frac{3\mu_0 g_e^2 \mu_B^2}{16\pi D hc} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4)$$

Im vorliegenden Fall berechnet man

$$r = 1,63 \text{ \AA}.$$

19.10

$$D = \frac{3}{4} \frac{1}{\hbar^2} g_e^2 \mu_B^2 \int^3 \Psi^* \left(\frac{r_{12}^2 - 3z_{12}^2}{r_{12}^5} \right)^3 \Psi dV_1 dV_2 \quad (1)$$

$$E = \frac{3}{4} \frac{1}{\hbar^2} g_e^2 \mu_B^2 \int^3 \Psi^* \left(\frac{y_{12}^2 - x_{12}^2}{r_{12}^5} \right)^3 \Psi dV_1 dV_2. \quad (2)$$

19.11 Verfahren Sie wie im Text angegeben.

19.12 a) Die Größe der Moleküle und damit die Ausdehnung ihres π -Elektronensystems nimmt in der Reihenfolge

$$\text{Benzol} < \text{Naphthalin} < \text{Anthracen} < \text{Tetracen} \quad (1)$$

zu. Da wegen der Planarität der Moleküle die z -Komponente des Abstands r_{12} der Triplettelektronen vernachlässigt werden kann, ist der Feinstrukturparameter D direkt mit r_{12} und damit der Molekülgröße korreliert:

$$D \propto \frac{1}{r_{12}^3}. \quad (2)$$

Dabei ist r_{12} bereits als mittlerer Abstand zu verstehen. Je größer das Molekül, desto größer ist r_{12} , und desto kleiner ist die Feinstrukturkonstante D . Es gilt also

$$D_{\text{Benzol}} > D_{\text{Naphthalin}} > D_{\text{Anthracen}} > D_{\text{Tetracen}}. \quad (3)$$

Die Meßergebnisse lauten 0,15, 0,10, 0,07 und $0,06 \text{ cm}^{-1}$.

Der Feinstrukturparameter E enthält dagegen den Erwartungswert für die Differenz $y_{12}^2 - x_{12}^2$ der Komponenten des Elektronenabstands in der Molekülebene. Da mit x die lange Molekülachse bezeichnet wird, gilt für sämtliche Moleküle $E \leq 0$. Insbesondere folgt für das rotationssymmetrische Benzol $E = 0$. Die Beträge von E nehmen mit der x -Ausdehnung der Moleküle zu:

$$|E|_{\text{Benzol}} < |E|_{\text{Naphthalin}} < |E|_{\text{Anthracen}} < |E|_{\text{Tetracen}}. \quad (4)$$

Das Experiment liefert hierfür die Werte 0, $-0,013$, $-0,015$ und $-0,030 \text{ cm}^{-1}$.

b) Gemäß den Ergebnissen in (a) ordnet man Benzol den D -Wert $0,15 \text{ cm}^{-1}$ zu, Tetracen den anderen Extremwert $0,06 \text{ cm}^{-1}$. Mit Hilfe von (4) in Aufgabe 19.9 berech-

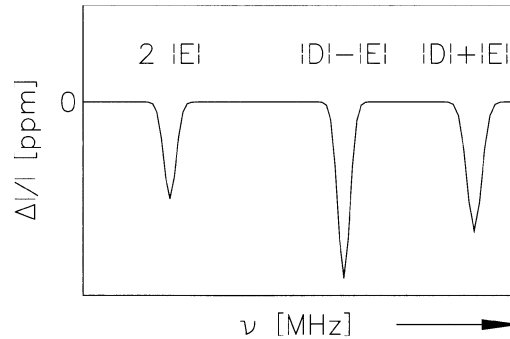


Abb. L.34. Schematisches ADMR-Spektrum

net man daraus die mittleren Elektronenabstände in den beiden Molekülen zu

$$r_{\text{Benzol}} = 2,05 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad r_{\text{Tetracen}} = 2,79 \text{ \AA}.$$

19.13 a) Falls die Einstrahlung von Mikrowellen eine Umverteilung von einem langsam zerfallenden in ein schnell zerfallendes Subniveau des Triplettzustands verursacht, nimmt die gesamte Besetzung des Triplettzustands ab, die des Singulett-Grundzustands dagegen zu. Die Transmission der Probe, die durch die Grundzustandsbesetzung gegeben ist, nimmt daher beim ADMR-Experiment ab:

$$\Delta I < 0. \quad (1)$$

Das ADMR-Spektrum gibt die bei einer festen optischen Frequenz transmittierte Intensität I als Funktion der Wellenlänge der Mikrowellenstrahlung wieder. Man findet daher drei Signale, wenn die Mikrowellenfrequenz einer der Übergangsfrequenzen zwischen den Triplett-Subniveaus 0, $D - E$ und $D + E$ entspricht:

$$\nu_{\text{Signal}} = 2E, D - E, D + E. \quad (2)$$

b) Die Transmission einer Probe ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gegeben durch

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon S_0 c d} \quad \text{mit} \quad (3)$$

I : transmittierte Intensität;

I_0 : eingestrahle Intensität;

ε : Extinktionskoeffizient;

d : optische Weglänge;

c : Probenkonzentration;

S_0 : Anteil der Moleküle im S_0 -Zustand.

Die Einstrahlung von Mikrowellen führt zu einer Änderung der Grundzustandsbesetzung um ΔS_0 ; die transmittierte Lichtintensität wird damit

$$I' = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon (S_0 + \Delta S_0) c d}. \quad (4)$$

Für die relative Transmissionsänderung folgt daraus

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{I' - I}{I} = 10^{-\varepsilon \Delta S_0 c d} - 1 = e^{-\varepsilon \ln 10 \Delta S_0 c d} - 1. \quad (5)$$

Dieser Ausdruck kann für den Fall geringer Optischer Dichten

$$OD = \varepsilon c d \quad (6)$$

entwickelt werden bis zum Term erster Ordnung:

$$\frac{\Delta I}{I} = -\varepsilon \ln 10 \Delta S_0 c d \quad (7)$$

oder schließlich

$$\frac{\Delta I}{I} = -\Delta S_0 OD \ln 10. \quad (8)$$

Hierin ist OD die Optische Dichte (Absorption) der Probe ohne Mikrowelleneinstrahlung.

c) Mit den für Rb. sphäroides GA gegebenen Werten berechnet man die Änderung der Grundzustandsbesetzung zu

$$\Delta S_0 = +7,6 \cdot 10^{-4}.$$

Der Anteil der Moleküle im S_0 -Grundzustand, gemessen an der Gesamtzahl aller Moleküle, nimmt also um 0,076% zu. Dies zeigt, daß die ADMR eine äußerst empfindliche Meßmethode ist, die allerdings auch eine entsprechend empfindliche Nachweisapparatur erfordert.

Kapitel 20

20.1 a) Die Wechselwirkungsenergie E_{WW} zwischen den beiden Dipolen μ_D und μ_A im Abstand $r = r_A - r_D$ ist

$$\begin{aligned} E_{\text{WW}} &= \text{const} \cdot \frac{(\mu_D \cdot \mu_A) r^2 - 3 (r \cdot \mu_D) (r \cdot \mu_A)}{r^5} \\ &= \text{const} \cdot \kappa \frac{\mu_D \mu_A}{r^3} \end{aligned} \quad (1)$$

mit

$$\kappa = \cos \varphi_{\text{DA}} - 3 \cos \varphi_D \cos \varphi_A \quad (2)$$

(φ_{DA} : Winkel zwischen Dipolorientierungen; φ_D , φ_A : Winkel zwischen Dipolen und ihrem Verbindungsvektor). Die Übertragungsrate k_{ET} ist proportional zum Quadrat der Wechselwirkungsenergie:

$$k_{\text{ET}} \propto E_{\text{WW}}^2 \propto \kappa^2 \frac{\mu_D^2 \mu_A^2}{r^6}. \quad (3)$$

Identifiziert man μ_D^2 und μ_A^2 mit den Oszillatorenstärken der Übergänge von Donator und Akzeptor, so gelangt man schließlich zu der qualitativen Beziehung

$$k_{\text{ET}} \propto \kappa^2 \frac{1}{r^6} \int f_D(\bar{v}) \varepsilon_A(\bar{v}), \quad (4)$$

die das Überlappungsintegral von Donatorfluoreszenz und Akzeptorabsorption enthält, den Orientierungsfaktor κ^2 und den Abstandsterm $1/r^6$. (Dagegen erhält man für die Austauschwechselwirkung eine exponentielle Abstandsabhängigkeit.)

b) Durch Einsetzen der Daten in die im Aufgabentext angegebene Formel berechnet man den Förster-Radius von Fluorescein zu

$$r_0 = 50,2 \text{ Å}.$$

c) Für niedrige Konzentrationen $c \ll c_0$ ist die Ausbeute φ für den Förstertransfer proportional zur Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Akzeptormolekül im Abstand $r \leq r_0$ vom Donator und damit innerhalb des Volumens $\frac{4\pi}{3} r_0^3$ um den Ort des Donators befindet. Sie ist somit proportional zur Konzentration c der Moleküle:

$$\varphi \propto c \quad \text{für } c \ll c_0. \quad (5)$$

Im Fall hoher Konzentrationen $c \gg c_0$ gibt es für jedes angeregte Molekül mehrere Akzeptormoleküle innerhalb des kritischen Radius r_0 . Die Ausbeute φ ist dann proportional zur Rate k_{ET} des Energietransfers zum nächsten Nachbarn und deshalb zum Quadrat der Konzentration:

$$\varphi \propto k_{\text{ET}} \propto \frac{1}{r^6} \propto c^2 \quad \text{für } c \gg c_0. \quad (6)$$

20.2 Die Abstandsabhängigkeit der Energietransferrate k_{ET} ist gegeben durch

$$k_{\text{ET}} \propto \frac{1}{r^6}, \quad (1)$$

so daß man für den (kritischen) Förster-Radius und einen beliebigen Abstand r_1 die Relation

$$k_0 r_0^6 = k_1 r_1^6 \iff r_0 = \left(\frac{k_1}{k_0} \right)^{\frac{1}{6}} r_1 \quad (2)$$

aufstellen kann. Für zwölf Kettenglieder berechnet man die Kettenlänge und damit den Abstand r_1 zwischen Donator und Akzeptor zu

$$r_1 = 46,1 \text{ Å}$$

und daraus mit (2) den Förster-Radius

$$r_0 = 37,7 \text{ Å}.$$

Dies entspricht einer Kette mit etwa $n = 9$ Gliedern.

20.3 a) Mit den Techniken der Second Harmonic Generation (SHG) und der Ellipsometrie mißt man unterschiedli-

che physikalische Eigenschaften des Systems aus Substrat und Schicht.

Der nichtlinear optische Prozeß der Frequenzverdopplung (SHG) findet an der Gold-Oberfläche statt. Die Abnahme der SHG-Intensität während der Schichtbildung ist auf eine Veränderung der elektronischen Struktur der Oberfläche zurückzuführen und stellt daher ein Maß für die Bedeckung mit Schwefelatomen dar.

Im Gegensatz dazu reagiert die Ellipsometrie, d.h. die polarisationsabhängige Messung des Reflexionsvermögens der Grenzfläche, auf strukturelle Änderungen in der Schicht. Aus der längeren Schichtbildungsdauer, die mit dieser Technik gemessen wird, kann man ableiten, daß nach dem relativ schnellen Prozeß der Chemisorption ein langsamerer Prozeß der Umorientierung und Umordnung der Moleküle erfolgt, bis schließlich alle Alkylketten gestreckt und parallel ausgerichtet sind.

b) Die parallele Orientierung der Alkylketten wird durch laterale intermolekulare van der Waals-Kräfte stabilisiert. Diese nehmen mit der Länge der Moleküle zu. In der Lösung sind die Moleküle vielfach gewinkelt (cis-Konformationen) und besitzen beinahe Kugelgestalt. Der Entropieverlust durch das Strecken der Moleküle wird durch den Energiegewinn bei der Chemisorption und der Ausrichtung kompensiert.

c) Die Tiefe der Löcher ($2,5 \text{ \AA}$) entspricht gerade dem Netzebenenabstand des Substrats [Au(111)-Oberfläche] und kann somit als Defekt in der obersten Lage von Goldatomen identifiziert werden. Die Ursache hierfür ist eine Korrosion der Oberfläche, also ein Entfernen von Goldatomen in die Lösung. Sie reagieren dort mit den Alkanthiolen zu Gold-Thiolat-Verbindungen.

Kapitel 22

22.1 Man kann, zumindest theoretisch, die gesamte inhomogene Linienbreite Γ nutzen, um photochemisch Löcher zu brennen. Die Lochbreite entspricht der doppelten homogenen, allein von der begrenzten Lebensdauer verursachten Linienbreite:

$$\gamma_{\text{Loch}} = 2\gamma_h = \frac{2}{2\pi\tau}. \quad (1)$$

Mit $\Gamma = 700 \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma_{\text{Loch}} = 0,55 \text{ cm}^{-1}$ berechnet man die maximale Anzahl n_{max} der einzubrennenden Löcher zu

$$n_{\text{max}} = \frac{\Gamma}{\gamma_{\text{Loch}}} = 1273. \quad (2)$$

Die Informationsdichte D des optischen Datenspeichers läßt sich somit um einen Faktor von der Größenordnung 10^3 erhöhen:

$$D = 10^8 \frac{\text{bits}}{\text{cm}^2} \cdot n_{\text{max}} \approx 10^{11} \frac{\text{bits}}{\text{cm}^2}. \quad (3)$$

Von den vielen praktischen Problemen, die bei der Realisierung eines derartigen optischen Speichers auftreten, seien die folgenden genannt:

- Kühlung des Materials auf Tieftemperatur (4 K).
- Die Abstimmung des Lasers auf die einzelnen Adreßbits, und zwar sowohl räumlich als auch in der Frequenz.
- Die Geschwindigkeit der photochemischen Reaktionen begrenzt die Schreibgeschwindigkeit.
- Ein befriedigendes Signal-Rausch-Verhältnis beim Lesen erfordert eine Mindestzeit für das Lesen.
- Die Lasersysteme im erwünschten Wellenlängenbereich (Beugungslimit λ^2 !) sind sehr unpraktikabel.

Eine vierte Dimension könnte man durch die Verwendung eines holographischen Schreibprinzips erschließen.

22.2 a) Organische Materialien, die als optische Datenspeichermedien verwendet werden sollen, müssen zumindest die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Thermische und chemische Stabilität. Es darf bei längerer Lagerung nicht zu thermischen Reaktionen kommen, die die gespeicherte Information löschen würden. Ebenso muß das Material in der verwendeten Form chemisch vollkommen inert sein und darf zum Beispiel nicht vom Luftsauerstoff oxidiert werden.
- Ermüdungsfreiheit. Die photochemische Reaktion muß vollkommen reversibel sein, d.h. es darf zu keiner Neben- oder Abbaureaktion kommen. Nach Ablauf eines Zyklus aus Hin- und Rückreaktion muß exakt die ursprüngliche Zahl an Molekülen im Ausgangszustand vorliegen. Beträgt die Ausbeute einer Nebenreaktion, die dem Zyklus Moleküle entzieht, lediglich 0,1%, so nimmt die Zahl der photoaktiven Moleküle während 1000 Zyklen auf 37% des Ausgangswertes ab.
- Empfindlichkeit im Wellenlängenbereich von Halbleiterlasern (700–800 nm). Um miniaturisierte Bauteile entwerfen zu können, muß insbesondere auch der Bestrahlungsapparat klein sein. Diesem Anspruch genügen Halbleiterlaser.
- Hohe Geschwindigkeit der photochemischen Reaktionen, um kurze Zeiten für Schreib- und Löschoptionen zu ermöglichen.

- Zerstörungsfreies Auslesen der Information. Beim Lesen der Datenbits, also im wesentlichen bei der Aufnahme eines Absorptionsspektrums, das eventuell nur aus einem Punkt besteht, wird stets auch die Rückreaktion induziert. Somit löscht man beim Lesen einen Teil der gespeicherten Information. Es gibt verschiedene Vorschläge, dieses Problem zu lösen (Zwei-Photonen-Prozesse, Ein- und Ausschalten der Photochromie durch Protonierung der Moleküle, etc.).

b) Im Verlauf der Photoreaktion $A \rightarrow B$ wird ein Teil der Moleküle A in die Form B umgewandelt. Das Absorptionsspektrum des Gemisches stellt dabei zu jedem Zeitpunkt eine additive Überlagerung der Spektren der beiden reinen Spezies dar. Bei einer bestimmten Wellenzahl $\bar{\nu}$ gilt für die zeitlich veränderliche Optische Dichte OD der Probe

$$\text{OD}(t) = \varepsilon_A(\bar{\nu}) c_A(t) d + \varepsilon_B(\bar{\nu}) c_B(t) d. \quad (1)$$

Dabei sind $\varepsilon_A(\bar{\nu})$ und $\varepsilon_B(\bar{\nu})$ die Extinktionskoeffizienten der beiden Spezies an der Stelle $\bar{\nu}$, $c_A(t)$ und $c_B(t)$ ihre von der gesamten Bestrahlungszeit abhängigen Konzentrationen; d ist die optische Weglänge. Sind nur zwei Formen A und B an der Reaktion beteiligt, so gilt wegen der Erhaltung der Gesamtzahl beider Moleküle

$$c_0 = c_A(t) + c_B(t) \iff c_B(t) = c_0 - c_A(t), \quad (2)$$

wobei c_0 die Anfangskonzentration der Ausgangssubstanz ist. Aus (1) folgt damit

$$\text{OD}(t) = [\varepsilon_A(\bar{\nu}) - \varepsilon_B(\bar{\nu})] c_A(t) d + \varepsilon_B(\bar{\nu}) c_0 d. \quad (3)$$

An den Stellen $\bar{\nu}$, an denen sich die beiden Absorptionsspektren der reinen Spezies schneiden, d.h. für $\varepsilon_A(\bar{\nu}) = \varepsilon_B(\bar{\nu})$, bleibt OD(t) zeitlich konstant:

$$\text{OD}(t) = \text{const}(t) = \varepsilon_B(\bar{\nu}) c_0 d \quad \text{für} \quad \varepsilon_A(\bar{\nu}) = \varepsilon_B(\bar{\nu}). \quad (4)$$

Bei diesen Wellenzahlen $\bar{\nu}$ schneiden sich also sämtliche Spektren – es existieren isosbestische Punkte.

Sind lediglich zwei Spezies mit unterschiedlichem Absorptionsverhalten an der Photoreaktion beteiligt, so ist die Existenz isosbestischer Punkte zwingend. Aus der Tatsache, daß diese im gezeigten Fall nicht vorliegen, muß man schließen, daß im Verlauf der Photoreaktion noch (mindestens) eine dritte Form entsteht. Unterscheidet sich ihr Spektrum von dem der beiden anderen, so erhält man keine isosbestischen Punkte.

Im Fall der Fulgide tritt eine unerwünschte Nebenreaktion in Form einer Rotation des aromatischen Rings um die exozyklische Doppelbindung auf. Man kann sie jedoch durch geeignete Substitution des Moleküls unterdrücken, so daß das Fulgid wirklich bistabil wird.

Molekülphysik und Quantenchemie

Einführung in die experimentellen und theoretischen
Grundlagen

Haken, H.; Wolf, H.C.

2006, XXII, 531 S., Hardcover

ISBN: 978-3-540-30314-5