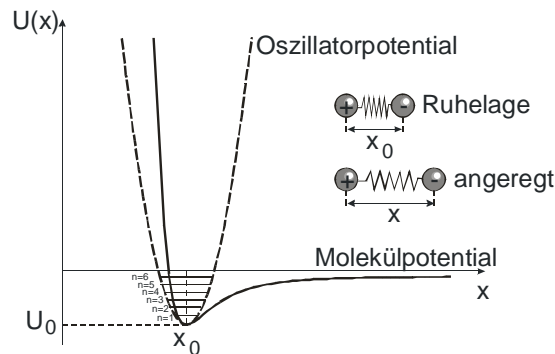


1. **Auswahlregeln im harmonischen Oszillator:** Ein zweiatomiges Molekül aus zwei unterschiedlichen Atomen kann oft als elektrischer Dipol dargestellt werden, da die Ladungsverteilung nicht symmetrisch ist. Das **Bindungspotential** des Moleküls kann **in der Umgebung der Ruhelage** x_0 durch ein **Oszillatorpotential** approximiert werden (siehe Skizze):



Wird das Molekül durch elektromagnetische Strahlung angeregt, so werden im Molekülspektrum **nur Übergänge mit $\Delta n = \pm 1$** beobachtet. Begründen Sie diese **Auswahlregel** durch die Bildung des **Übergangsdipolintegrals** zwischen zwei Zuständen n und m , $\langle \Psi_n | \mu | \Psi_m \rangle$ ($\mu \dots$ Dipolmoment). Benutzen Sie dazu die folgende **Rekursionsbeziehung**, welche für die Hermite-Polynome H_m gilt: $2 \cdot x \cdot H_m(x) = H_{m+1}(x) + 2 \cdot m \cdot H_{m-1}(x)$.

Hinweis: Beachten Sie die Orthonormalität der Eigenfunktionen. Die Änderung des Dipolmomentes μ für kleine Auslenkungen kann als linear angenommen werden.

2. **Rotationsenergien eines starren Moleküls:** Der **Hamiltonoperator eines starren Rotators** lautet

$$\mathbf{H}_{Rot} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot I_A} \cdot \Delta = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot I_A} \cdot \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right],$$

die Eigenwertgleichung $\mathbf{H}_{Rot} \Psi = E_{Rot} \Psi$

mit E_{Rot} als **quantenmechanisch erlaubte Rotationsenergien**. I_A ist das Trägheitsmoment des starren Rotators bezogen auf eine Achse A.

- a) Zeigen Sie mit Hilfe des **Separationsansatzes** $\psi(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$, dass sich die Eigenwertgleichung in einen nur von φ und einen nur von ϑ abhängigen Teil aufspalten lässt. Lösen Sie die Differentialgleichung für $\Phi(\varphi)$. Welche **Randbedingungen** müssen für eine **physikalisch sinnvolle** Lösung gelten?

- b) Nach durchgeführter Separation ergibt sie für $\Theta(\vartheta)$ die folgende Differentialgleichung:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \cdot \Theta(\vartheta) = 0, \quad C = \frac{2 \cdot I_A \cdot E_{Rot}}{\hbar^2}$$

Dies ist die sogenannte

Legendre'sche Differentialgleichung, welche die Lösungsfunktionen $\Theta_{lm}(\vartheta) = P_l^{|m|}(\cos \vartheta)$ besitzt.

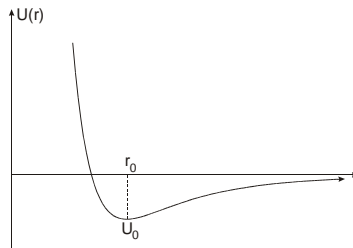
Die $P_l^m(x)$ sind wie folgt definiert: $P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \cdot \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$, $P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \cdot \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l$;

$x \equiv \cos \vartheta$. Welche Werte kann m gemäss dieser Definition annehmen? Berechnen Sie explizit $\Theta_{0m}(\vartheta)$ bis $\Theta_{2m}(\vartheta)$, verifizieren Sie diese Funktionen als Lösungen der Legendre'sche Differentialgleichung und versuchen Sie daraus einen **Zusammenhang zwischen C und l abzuleiten**.

- c) Bestimmen Sie aus den vorhergehenden Ergebnissen die **Energieeigenwerte E_{Rot} des starren Rotators**. Was kann man über die Abhängigkeit von E_{Rot} von den Quantenzahlen l und m aussagen?

Bitte Seite wenden!

3. **Näherung realistischer Potentiale mit dem Oszillatorpotential:** Das Bindungspotential einfacher Moleküle und Festkörper kann oft durch das sogenannte **Lennard-Jones Potential** (siehe Abbildung) beschrieben werden. Dieses hat die Form $U(r) = -Ar^{-n} + Br^{-m}$. Der **Abstand r_0** entspricht der **Bindungslänge**, die **Energie U_0** der **Bindungsenergie** (siehe Abbildung).



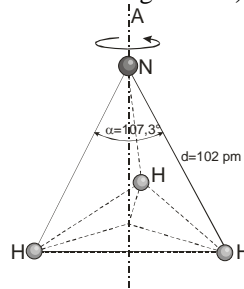
- a) Man berechne die **Konstanten A** und **B** als Funktionen von r_0 und U_0 .

(Lösung: $A = \frac{U_0 r_0^n}{n-1}$, $B = \frac{U_0 r_0^m}{1-m}$)

- b) Man approximiere in der **Nähe von r_0** das Lennard-Jones-Potential mit Hilfe eines **Oszillatorpotentials** und gebe die **Federkonstante C** des Oszillators an. (Lösung: $C = -\frac{nmU_0}{r_0^2}$)

- c) Für ein Wasserstoffmolekül gilt $n = 6$ und $m = 12$. Die Bindungsenergie beträgt $U_0 = -4,7 \text{ eV}$ und der Bindungsabstand $r_0 = 0,75 \text{ \AA}$. Man bestimme die **Schwingungsfrequenz f** und die **Grundzustandsenergie E_1** eines Elektrons in diesem Oszillatorpotential. Weiters bestimme man die **Energie und Frequenz des ersten angeregten Zustandes**. Ist die **Oszillatornäherung** in diesem Fall gerechtfertigt? (Lösung: $E_1 = 5,5 \text{ eV}$)

4. **Rotationsenergien des Ammoniakmoleküls:** Das Ammoniakmolekül (NH_3 , siehe Skizze) besteht aus einer nahezu tetraedrischen Anordnung von 3 Wasserstoffatomen und einem Stickstoffatom. Der **Abstand d** zwischen N und H beträgt **102 pm**, der **Bindungswinkel α** zwischen H-N-H beträgt **107,3°**. Die molare Masse von Wasserstoff beträgt $M = 1,00794 \text{ g/mol}$.



- a) Bestimmen Sie die **Folge der möglichen Rotationsenergien** des Ammoniakmoleküls um die **Achse A** (siehe Skizze) unter der Annahme, dass es sich um einen starren Körper handelt. Geben Sie die Energien **für $l = 1, 2, 3$** numerisch an.

- b) Bestimmen Sie **für $l = 1, 2, 3$** die Winkelgeschwindigkeiten des Moleküles.

(Lösung: $\omega_l = \sqrt{l \cdot (l+1)} \cdot 2,33 \cdot 10^{12} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$)