

Klausur zur Physikalischen Chemie II

Aufbau der Materie und physikalische Grundlagen der Spektroskopie

WS 2004/2005, Dienstag, den 08.02.2005, 10:00 h

Name:

Matrikelnummer:

Geburtsdatum:

Assistent:

Hinweis: Schreiben Sie bitte sauber und deutlich. Verwenden Sie bitte blaue oder schwarze Tinte, keinen Bleistift (außer bei Zeichnungen). Gestalten Sie die Aufgaben übersichtlich und die Rechenwege nachvollziehbar. Formeln, die Sie nicht der Vorlesung entnehmen, leiten Sie bitte her, oder geben Sie ggf. Ihre Quelle an. Beginnen Sie bitte jede Aufgabe auf einen neuen Blatt. Für die Klausur haben Sie 200 min Zeit. Verwenden Sie die ersten 20 min nur zum sorgfältigen Durchlesen aller Aufgaben.

Aufgabe	max. Punkte	erreichte Punkte
1	10	
2	10	
3	10 + 10	
4	10	
5	0 + 10	
6	15	
7	13 + 7	
8	15 + 5	
9	12 + 18	
10	5	
gesamt:	100 + 50	

Gerhard Herzberg

Gerhard Herzberg wäre am 25.12.2004 100 Jahre alt geworden. Er ist einer der bedeutendsten Väter der Molekülspektroskopie. 1968 hat er die Ehrendoktorwürde der Universität Göttingen erhalten und 1971 den Nobelpreis für Chemie. Ihm ist diese PC-II Klausur gewidmet.

Herzberg wollte nach seinem Abitur 1924 ursprünglich Astronomie studieren, aber davon wurde ihm abgeraten, da er mittellos war. Daher entschied er sich für den neuen Studiengang „Technische Physik“. Eigentlich hatte er vor, in München zu studieren, aber die politischen Wirren (Hitler-Putsch) begünstigten seine Entscheidung für die Technische Hochschule Darmstadt. Er finanzierte sein Studium zunächst mit einem Industriestipendium, später mit einem der ersten Stipendien der Studienstiftung des Deutschen Volkes. Das Studienprogramm an der TH Darmstadt war besonders intensiv (über 40 SWS), das Physikpraktikum musste aus Kapazitätsgründen in Vierergruppen absolviert werden.

Aufgabe 1

Die Physikvorlesungen des Institutsdirektors Rau, eines Wien-Schülers, haben Herzbergs Interesse an der Grundlagenforschung bestärkt. Er begann, regelmäßig Zeitschriften wie die „Annalen der Physik“ zu lesen und entdeckte in seinem dritten Studienjahr eine Publikation von Schrödinger „Quantisierung als Eigenwertproblem“ (Ann. Phys. 79 (1926) 361). Da er im Studium gerade partielle Differentialgleichungen kennen gelernt hatte, konnte er mit dem Begriff Eigenwert etwas anfangen, beschäftigte sich mit dem Artikel und trug darüber im wöchentlichen Physikalischen Kolloquium vor.

Betrachten Sie folgendes Eigenwertproblem: Ein Elektron sei eingesperrt in einem eindimensionalen, undurchdringlichen Kasten der Länge $b = 2.4 \cdot 10^{-13}$ cm (das entspricht etwa dem Durchmesser eines Protons oder Neutrons).

a.) Schreiben Sie die Wellenfunktion des Grundzustands des Elektrons im Kasten auf. Welchen Wert hat die Wellenfunktion bei $x = 0$ und bei $x = b$, also an den Rändern des Kastens? Welchen hat sie bei $x = \frac{b}{2}$? (4 Punkte)

b.) Wie groß ist die Grundzustandsenergie (Nullpunktsenergie) in J/mol, in E_h , in cm^{-1} ? Diskutieren Sie vor diesem Hintergrund, warum das Elektron im Wasserstoffatom nicht in den Kern stürzen kann. (6 Punkte)

Aufgabe 2

Nach 6 Semestern hatte Herzberg alle Vorlesungen und Praktika für den Abschluss Diplom-Ingenieur zusammen, bis auf technisches Zeichnen alle mit „sehr gut“. Am Ende stand eine kleine experimentelle Forschungsarbeit zum Wasserstoffatom, die zu zwei Publikationen führte (G. Herzberg, Annalen der Physik 84 (1927) 553, 565, sein Betreuer hatte ihm die Alleinautorenschaft überlassen). Es war ihm gelungen, mit einer selbstgeblasenen, eisgekühlten, gläsernen Gasentladungsröhre die Balmerreihe ($n'' = 2$) des Wasserstoffs bis etwa zur zwanzigsten Emissionslinie nahe am Ionisationskontinuum fortzusetzen.

a.) Zwei benachbarte Balmer-Linien liegen bei 434.05 nm und bei 410.17 nm. Welchen Quantenzahlen der oberen Zustände können Sie diese Linien zuordnen? Verwenden Sie zur Zuordnung nicht den Zahlenwert der Rydbergkonstante des Wasserstoffatoms, sondern versuchen Sie, die gesuchten Quantenzahlen aus den gemessenen Wellenlängen durch geeignetes Ausprobieren zu bestimmen. Berechnen Sie daraus dann die Rydbergkonstante. (5 Punkte)

b.) Bei welcher Wellenzahl und welcher Wellenlänge liegen die 19. und die 20. Balmerlinie? Wo liegt das zugehörige Ionisationskontinuum? Welchem Spektralbereich entspricht das? (5 Punkte)

Aufgabe 3

Herzberg wollte bei Rau auch seine Doktorarbeit anfertigen und dieser schlug ihm vor, sich im Buch von Sommerfeld über Atomspektren eine Idee zu holen. Man einigte sich auf die spektroskopische Untersuchung des Einelektronensystems Li^{++} zur Überprüfung des Bohrschen Atommodells. Herzberg konstruierte eine elektrische Entladungszelle und beobachtete darin ein lang anhaltendes, gelbes Nachleuchten mit sehr kompliziertem Spektrum. Dieses konnte er auf molekulare Stickstoff-Verunreinigungen zurückführen (siehe PC-Fortgeschrittenenpraktikum). Er beschloss, von der einfachen Atomspektroskopie zu den komplizierten Bandenspektren der Molekülspektroskopie überzuwechseln und darüber seine Doktorarbeit anzufertigen.

Der Hauptgrund für die zunehmende Komplexität in Molekülspektren sind die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade, die zu den elektronischen Freiheitsgraden hinzukommen. Ein Stickstoffmolekül kann in grober Näherung als harmonischer Oszillator betrachtet werden.

a.) Geben Sie die Wellenfunktion des Grundzustands eines harmonischen Oszillators als Funktion der Auslenkung x an und erläutern Sie die vorkommenden Größen. Geben Sie auch die Nullpunktsenergie und einen Ausdruck für die potentielle Energie als Funktion von x an. (6 Punkte)

b.) (**Zusatzaufgabe**) Wie groß ist das Verhältnis der Amplituden der Grundzustandswellenfunktion bei $x_0 = 0$ und bei dem positiven Wert x_1 , bei dem die potentielle Energie V gerade der Nullpunktsenergie E_0 entspricht (klassischer Umkehrpunkt)? Wie groß ist dieses Verhältnis für x_2 mit $V = 2 \cdot E_0$? Geben Sie auch die relativen Wahrscheinlichkeiten an, den harmonischen Oszillator bei diesen x -Werten anzutreffen: $\frac{P(x_1)}{P(x_0)}$ und $\frac{P(x_2)}{P(x_0)}$. (10 Zusatzpunkte)

c.) Herzberg maß die Stickstoffbanden in der Entladungsröhre mit einem Prismenspektrographen. Skizzieren Sie einen möglichen Aufbau des Experiments für Messungen im sichtbaren und UV-Spektralbereich. (4 Punkte)

Ein Jahr nach seinem Diplom reichte er am 8.5.1928 seine Doktorarbeit ein und bestand die mündliche Prüfung zum Dr.ing. am 26.5. mit „sehr gut“. Aus der Arbeit entstanden 9 Publikationen zur Molekülspektroskopie.

Aufgabe 4

Nach seiner Doktorarbeit erhielt Herzberg eine Einladung ans Kaiser-Wilhelm-Institut nach Berlin, wo damals berühmte Physiker wie Planck, Einstein, von Laue, Schrödinger, Nernst, Meitner, Ladenburg und Paschen wirkten. Er wollte jedoch sein theoretisches Verständnis der Molekülphysik festigen, und hierfür gab es für ihn keinen besser geeigneten Ort als die Universität Göttingen, den Geburtsort der Quantenmechanik und die Wirkungsstätte von James Franck und Max Born sowie zahlloser herausragender Gastwissenschaftler. So verbrachte er das Jahr 1929 in Göttingen, zunächst bei Born in der Theoretischen Physik und danach bei Franck am 2. Physikalischen Institut (wo Sie möglicherweise Ihr Physik-Praktikum absolviert haben und wo er auch seine spätere Frau Luise Oettinger kennen gelernt hat). Gewohnt hat er übrigens in der Nähe der Herzberger Landstraße, aber die hieß schon vor seinem Besuch so.

a.) Beschreiben Sie kurz in eigenen Worten den Inhalt der Born-Oppenheimer-Näherung und des Franck-Condon-Prinzips, die hier in den Studienjah-

ren von Herzberg entwickelt wurden. (4 Punkte)

Im gemeinsamen Physikalischen Kolloquium (das gibt es noch heute regelmäßig montags mit interessanten Vorträgen - gehen Sie mal hin!) wurde damals viel über Atomspektren diskutiert. Die jüngeren Studenten aus dem 1. Physikalischen Institut, die sich mit Festkörperproblemen beschäftigten, baten Herzberg, ihnen die quantenmechanischen Gasphasenbefunde in einführenden Vorlesungen zum Kolloquium etwas näher zu bringen. Er tat dies mit großem Erfolg und aus diesen informellen Seminaren entwickelte Herzberg sein einführendes Buch über Atomspektren (s.u.).

b.) Ein Student hat bei einer solchen Vorlesung offenbar nicht gut aufgepasst und sich die Terme zur Elektronenkonfiguration p^1d^1 nicht richtig aufgeschrieben:

$^1P, ^2D, ^1F, ^3P, ^4D, ^3G$

Geben Sie mindestens zwei Terme an, die auf jeden Fall falsch sein müssen und begründen Sie Ihre Wahl. (6 Punkte)

Aufgabe 5

In Göttingen sah Herzberg eine Publikation zum Rotations-Ramanspektrum von N_2 . Es fiel ihm auf, dass anders als bei H_2 die Übergänge mit geradzahligem J stärker waren als die mit ungeradzahligem J . Daraus schlossen er und Heitler, dass Stickstoffkerne (^{14}N) keine Fermionen sind, wie man damals noch dachte. (Dies war der erste Hinweis darauf, dass im Atomkern entgegen der damaligen Lehrmeinung keine Elektronen vorliegen, wenngleich Herzberg und Heitler in ihrer Interpretation nicht so weit gingen. Das Neutron wurde erst drei Jahre später entdeckt.)

a.) (**Zusatzaufgabe**) Erklären Sie, wie Herzberg zu seinem Schluss kam. (5 Zusatzpunkte)

b.) (**Zusatzaufgabe**) Skizzieren Sie das Rotations-Raman-Spektrum von $^{14}N_2$. (5 Zusatzpunkte)

Aufgabe 6

Nach einem Postdoktorat in Bristol bei Lennard-Jones (1929), seiner Hochzeit (1929) und Habilitation (1930, zur MO-Theorie zweiatomiger Moleküle) kehrte Herzberg als Privatdozent nach Darmstadt zurück. Mit der Machtergreifung Hitlers begann eine düstere Zeit, gerade auch für seine Freunde

in Göttingen. Franck trat demonstrativ zurück, Born verließ Deutschland. Auch Herzberg kam durch seine wissenschaftlichen Freunde und Frau jüdischer Abstammung in Schwierigkeiten und wanderte 1935 nach Kanada aus. In dieser bewegten Zeit beschäftigte sich Herzberg weiter mit dem Stickstoffmolekül. Er erhielt aus den elektronischen Spektren einen plausiblen Wert für die Dissoziationsenergie von N_2 in zwei Grundzustands-Stickstoffatome von $D_0^0 = 7.373 \text{ eV}$. Dieser Wert war allerdings umstritten, andere favorisierten den Wert $D_0^0 = 9.756 \text{ eV}$.

- a.) Leiten Sie den Grundzustandsterm 4S für Stickstoffatome aus den Hundschen Regeln ab. Schreiben Sie diese dazu nochmals auf. (3 Punkte)
- b.) Skizzieren Sie ein Molekülorbitalschema für N_2 und leiten Sie daraus die Bindungsordnung 3 ab. (3 Punkte)
- c.) Welche der beiden Dissoziationsenergien für N_2 favorisieren Sie, wenn Sie berücksichtigen, dass der nicht-kontroverse Wert für Sauerstoff bei $0.49 \frac{\text{MJ}}{\text{mol}}$ liegt? Begründen Sie Ihre Antwort. (3 Punkte)
- d.) Welche der beiden Dissoziationsenergien favorisieren Sie, wenn Sie berücksichtigen, dass die harmonische Schwingungswellenzahl von N_2 $\omega_e = 2360 \text{ cm}^{-1}$ beträgt und die Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e = 14.46 \text{ cm}^{-1}$ ist? Begründen Sie Ihre Antwort. (4 Punkte)
- e.) Schlagen Sie ein Experiment vor, mit dem man die Schwingungskonstanten aus d) bestimmen kann. (2 Punkte)

Aufgabe 7

In Herzbergs Buch über Atomspektren und Atomstruktur, das er 1935 kurz vor seiner Auswanderung nach Kanada abschloss und das in viele Sprachen übersetzt wurde, ist über die Zahl der Knotenflächen in den Energieeigenfunktionen des Wasserstoffatoms zu lesen: Die Gesamtzahl der Knotenflächen +1 ergibt die Hauptquantenzahl. Die Drehimpulsquantenzahl entspricht der Zahl der Knotenflächen durch das Zentrum des Atoms.

- a.) Überprüfen Sie diese Zusammenhänge am Beispiel von je einem 3s, 3p und 3d-Orbital und fertigen Sie hierzu jeweils eine passende Skizze an. Beschriften Sie diese ausreichend. (9 Punkte)

b.) (Zusatzaufgabe) Zeichnen Sie den Winkelanteil des $3d_{z^2}$ -Orbitals quantitativ als Polardarstellung. Überlegen Sie zunächst, durch welche Quantenzahlen dieses Orbital beschrieben wird. Fertigen Sie eine geeignete Wertetabelle an und verwenden Sie für die Zeichnung ruhig eine ganze Seite. (Eine Streckung um einen Faktor vier kann durchaus sinnvoll sein.) (7 Zusatzpunkte)

c.) Wie viele zueinander orthogonale 4f-Orbitale gibt es? (2 Punkte)

d.) Wie viele Orbitale (ohne Berücksichtigung des Elektronenspins) erwarten Sie für die Hauptquantenzahl $n = 5$ insgesamt? (2 Punkte)

Aufgabe 8

In Herzbergs Buch über die Spektren zweiatomiger Moleküle wird eine Untersuchung von Czerny von 1925 zitiert. Czerny hat im Ferninfrarotbereich Rotationsübergänge des HCl beobachtet. Drei benachbarte Linien liegen bei 165.51 cm^{-1} , 185.86 cm^{-1} und 206.38 cm^{-1} . Sie können bei der Auswertung näherungsweise annehmen, dass nur das ^{35}Cl -Isotop zum Spektrum beiträgt. ($m(^{35}\text{Cl}) = 34.96885 \text{ u}$, $m(\text{H}) = 1.00783 \text{ u}$, $1 \text{ u} = 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$)

a.) Bestimmen Sie die Rotationsquantenzahlen J'' und J' , die Rotationskonstante B , das Trägheitsmoment I und den Kernabstand r aus diesen Rotationsübergängen. (10 Punkte)

b.) (Zusatzpunkte) Sagen Sie die relativen Intensitäten der drei Übergänge bei 300 K vorher und überprüfen Sie den experimentellen Befund von Czerny, dass der Übergang mit der niedrigsten Wellenzahl etwa 2-3 mal so stark ist wie der mit der höchsten. (5 Zusatzpunkte)

c.) Welche J -Quantenzahl kommt bei 300 K in HCl am häufigsten vor? (5 Punkte)

Aufgabe 9

Eines der größten Moleküle, das Herzberg in seinem Buch über Infrarot- und Ramanspektren mehratomiger Moleküle bespricht, ist Benzol, C_6H_6 .

a.) Stellen Sie die Hückelmatrix für das konjugierte π -System des Benzols auf. (2 Punkte)

- b.) Wie viele Normalschwingungen hat Benzol? Überlegen Sie sich eine Raman-aktive Normalschwingung und skizzieren Sie sie qualitativ. Begründen Sie, warum sie nicht gleichzeitig IR-aktiv ist. (5 Punkte)
- c.) Zu welchem Kreiseltyp ist Benzol zu zählen? (2 Punkt)
- d.) (**Zusatzaufgabe**) Berechnen Sie aus dem C-C-Abstand von 140 pm und dem C-H-Abstand von 108 pm die Rotationskonstanten von Benzol. (10 Zusatzpunkte)
- e.) Welche Dopplerbreite hat bei 300 K ein C-H-Streckschwingungsübergang bei 3099 cm^{-1} ? (3 Punkte)
- f.) (**Zusatzaufgabe**) Betrachten Sie die 6 π -Elektronen des Benzols als Teilchen in einem ringförmigen Kasten mit Radius 140 pm (dies entspricht einem zweidimensionalen Rotator). Berechnen Sie daraus den ersten elektronisch angeregten Zustand. In welchem Spektralbereich liegt der Übergang vom Grundzustand in diesen angeregten Zustand? (8 Zusatzpunkte)

Aufgabe 10

In Kanada entwickelte Herzberg Langweggaszellen, mit denen er auch außerordentlich schwache Absorptionsbanden nachweisen konnte. Durch solche Labormessungen gelang es, die Zusammensetzung von planetaren Atmosphären und interstellaren Wolken aufzuklären.

Eine Gaszelle mit 500 m Lichtweg wurde typischerweise bei 1 bar Druck und 300 K betrieben. Welcher minimale molare dekadische Absorptionskoeffizient (in m^2/mol) lässt sich damit nachweisen, wenn dekadische Absorbanzen von 0.001 noch messbar sind? (5 Punkte)

Wer mehr über die Biographie von Herzberg erfahren möchte, sei auf *Gerhard Herzberg - An Illustrious Life in Science* von B. Stoicheff verwiesen (NRC Press 2002, ISBN 0-660-18757-4).

Viel Erfolg bei der Klausur!