

Übung 11

(20. November 2012)

| | |
|------------------------|------------------------------------------------------|
| Ausgabe: | Freitag, 23.11.2012 |
| Rückgabe: | Freitag, 30.11.2012 vor der Vorlesung um 7:45 Uhr |
| Besprechung: | Mi./Fr./Mo., 05./07./10.12.2012 in den Übungsgruppen |
| Verantwortlich: | 1. Nina Hentzen / 2. Ľuboš Horný |

11.1 Lesen Sie Kapitel 3 und 4 des Skriptes soweit verteilt und stellen Sie *schriftlich* Fragen wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten. Erarbeiten Sie sich insbesondere auch Kapitel, die nicht explizit in der Vorlesung behandelt wurden. Ihre schriftlich gestellten Fragen werden in einer speziellen Übungsstunde besprochen werden. Schauen Sie das Skript auch im Hinblick auf nützliche Integralformeln durch und erstellen Sie für sich selbst eine kleine Liste der wichtigsten Integrale.

11.2 In einem Molekülstrahlexperiment werden Teilchen A (Masse m_a) mit einer Geschwindigkeit \vec{v}_a auf Teilchen B (Masse m_b , Geschwindigkeit \vec{v}_b) geschossen. Zeigen Sie, dass für die kinetische Energie E_{kin} des Gesamtsystems der beiden Teilchen A und B die Beziehung

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m_a v_a^2 + \frac{1}{2}m_b v_b^2 = \frac{1}{2}M v_S^2 + \frac{1}{2}\mu v_r^2 \quad (1)$$

gilt. Dabei bedeuten:

Gesamtmasse $M = m_a + m_b$,

reduzierte Masse $\mu = m_a m_b / (m_a + m_b)$, Geschwindigkeit des Schwerpunktes \vec{v}_S ,

Geschwindigkeit der Relativbewegung der beiden Stosspartner \vec{v}_r .

11.3 (freiwillig) Tunnelprozesse in Wasserstoffbrückenbindung in (HF)₂

Für das im Bild 3.48 des Skriptes gezeigte Spektrum findet man durch genaue Analyse der Linienstrukturen ein Tunneldublett mit einer Aufspaltung $\Delta\tilde{\nu} = 0.09406 \text{ cm}^{-1}$ in einem Zustand von (HF)₂, in dem die Streckschwingung des nicht in der Wasserstoffbrückenbindung gebundenen HF mit 2 Quanten und die Rotation um die Achse, die näherungsweise der F...HF-Achse entspricht, mit einem Quant ($K_a = 1$) angeregt ist. Die Aufspaltung entspricht dem kinetischen Prozess einer Wasserstoffbrückenumlagerung.

11.3.1 Berechnen Sie die Periode der Bewegung und die Zeit, die für den Umklappprozess nötig ist, und vergleichen Sie mit dem entsprechenden Wert im Grundzustand (Skript, Kapitel 3.12.3).

11.3.2 Weiterhin wurde in einer neueren Publikation berichtet, dass die Tunnelaufspaltung ohne Rotationsanregung aber bei Anregung mit 2 Quanten der "freien" HF-Streckschwingung im Dimer (mit einem Termwert von $7682.8212 \text{ cm}^{-1}$) $\Delta\tilde{\nu} = 0.2116 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, während sie mit Anregung von 2 Quanten in der wasserstoffbrückengebundenen HF-Streckschwingung im Dimeren (bei einem Termwert von $7550.3555 \text{ cm}^{-1}$) $\Delta\tilde{\nu} = 0.015 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Berechnen Sie auch hierfür die entsprechenden Perioden der Umklappbewegungen.

11.3.3 Für die beiden Niveaus werden folgende Prädissoziationslebensdauern berichtet: für $v_b = 2$, $K_a = 0$ bei 7550 cm^{-1} hat man $\tau_{\text{PD}} = 49.9\text{ ps}$ und für $v_f = 2$, $K_a = 1$ bei 7710 cm^{-1} hat man $\tau_{\text{PD}} = 1.5\text{ ns}$. Das sind jeweils die mittleren Lebensdauern für den Zerfall des Dimers durch Bruch der Wasserstoffbrückenbindung. Berechnen Sie die dazu gehörenden Linienbreiten im Absorptionsspektrum und äussern Sie sich zu den Unterschieden bei Anregung der verschiedenen Schwingungen. Äussern Sie sich auch dazu, wie die genannten Tunnelaufspaltungen trotz der Linienverbreiterungen aus dem Absorptionsspektrum gewonnen werden können.

11.4 Tunneleffekt und chemische Reaktion

Der quantenmechanische Tunneleffekt wurde erstmals von Friedrich Hund 1926/27 im Zusammenhang mit Stereomutationsreaktionen chiraler Moleküle diskutiert. In neuerer Zeit wurden solche Prozesse an einigen Beispielen quantitativ spektroskopisch und theoretisch analysiert. H_2O_2 hat eine chirale, nicht planare Gleichgewichtsgeometrie H-O-O-H. Die Tunnelaufspaltung im Grundzustand beträgt 11.4 cm^{-1} .

11.4.1 Zeichnen Sie die beiden Enantiomere von H_2O_2 .

11.4.2 Berechnen Sie die entsprechende Stereomutationszeit aus der halben Tunnelperiode.

11.4.3 Die Stereomutationsbarriere für die planare trans-Geometrie beträgt nach einer spektroskopischen und theoretischen Analyse 360 cm^{-1} , während die Barriere für die cis-Geometrie wesentlich höher ist (fast 3000 cm^{-1}). Zeichnen Sie die Potentialfunktion schematisch als Funktion des Torsionswinkels und berechnen Sie die Barrieren in kJ/mol.

11.4.4 Geben Sie die quantenmechanische Wellenfunktion für den Tunnelvorgang mathematisch an und zeichnen Sie schematisch die quantenmechanischen Wellenfunktionen und Wahrscheinlichkeitsdichten während des Tunnelprozesses für einige charakteristische Zeiten.

11.4.5 Bei Anregung mit einem OH Streckschwingungsquant ($\tilde{\nu}_5 = 3610\text{ cm}^{-1}$) beträgt die Tunnelaufspaltung 8.2 cm^{-1} , während bei Anregung mit einem OOH Knickschwingungsquant ($\tilde{\nu}_6 = 1265\text{ cm}^{-1}$) die Tunnelaufspaltung 20.5 cm^{-1} beträgt. Berechnen Sie die hierzu gehörenden Stereomutationszeiten und diskutieren Sie die Frage, warum man bei so hohen Anregungen noch von einem Tunnelprozess sprechen kann.

11.4.6 Für D_2O_2 beträgt die Tunnelaufspaltung im Grundzustand 2 cm^{-1} und für T_2O_2 0.5 cm^{-1} . Berechnen Sie die Stereomutationszeiten und äussern Sie sich zum Isotopeneffekt beim Tunnelprozess.

11.5 Im Juli 2012 berichtete das CERN von der Entdeckung eines neuen Teilchens am LHC (Large Hadron Collider), bei dem es sich möglicherweise um das Higgs-Boson handelt. Einer Veröffentlichung des LHC-Experimentes CMS zufolge wurde die Gesamtenergie (entsprechend der Masse) dieses Teilchens zu $125.3 \pm 0.9\text{ GeV}$ bestimmt. Das Standardmodell sagt für ein Teilchen dieser Masse eine theoretische Linienbreite ("FWHM" entsprechend einer Lebensdauer) von 4.21 MeV voraus.

Geben Sie die diesen Daten entsprechende Masse des Teilchens an (in Dalton und in kg), sowie die Lebensdauer τ und die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls k_{uni} .

Literatur: CMS collaboration (2012). *Physics Letters B*, **716**, S. 30-61 (Juli 2012).

11.6 In einem Molekülstrahlexperiment wurde bei 293 K eine Abnahme der Strahlintensität der Moleküle A von 5 % auf einer Absorptionslänge von einem Zentimeter bei einem Druck von einem Pascal des Stosspartners B gefunden ($m_B \gg m_A$ und $v_A = 900 \text{ m/s}$). Berechnen Sie den Wirkungsquerschnitt und die dazugehörige spezifische Geschwindigkeitskonstante.

11.7 (freiwillig) Produkttranslationsenergieverteilungen können im Experiment mit gekreuzten Molekülstrahlen sehr aufwendig gemessen werden. Eine Alternative besteht in der Messung von Dopplerlinienformen in den Spektren der Produkte. In der Infrarotvielphtonendissoziation von organischen Iodiden



wurde die Dopplerlinienform der Iodatombabsorption bei 7603 cm^{-1} gemessen. Die einfachste Auswertung beruht in der Bestimmung einer mittleren effektiven Temperatur und Translationsenergie der Iodatome aus der Dopplerbreite und Umrechnung auf eine relative Translationsenergie. Es wurden die folgenden mittleren Translationsenergien $\langle E_t \rangle$ in Einheiten von hc angegeben

| Spezies | CF_3I | $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{I}$ | $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ |
|----------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| $\langle E_t \rangle / (hc \text{ cm}^{-1})$ | 524 | 544 | 698 |

Was sind die dazugehörenden Temperaturen und die gemessenen Dopplerbreiten? Wie genau muss man diese messen, damit die Unterschiede in den Energien als signifikant betrachtet werden können?

11.8 (freiwillig) In einem Molekülstrahlexperiment hat Hishinuma 1980 die totalen Stossquerschnitte σ für den Stoss von H mit D_2 bestimmt. Für eine Geschwindigkeit des H-Atomstrahls von 1 km s^{-1} ergibt sich $\sigma = 80 \text{ \AA}^2$ und für 8 km s^{-1} findet man $\sigma = 40 \text{ \AA}^2$. Nach welcher Flugstrecke innerhalb einer Streukammer mit 2 Pa D_2 bei 94.5 K ist die Intensität des Atomstrahls von H auf die Hälfte abgesunken, wenn man Geschwindigkeiten von je 1 km s^{-1} und 8 km s^{-1} zugrunde legt? Was sind die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die beiden Geschwindigkeiten, wenn man annimmt, dass σ dem Reaktionsquerschnitt entspricht?

11.9 Die Testatbedingungen sowie Prüfungsinhalte und -modi wurden Ihnen schriftlich bekannt gegeben. Wiederholen Sie die Lektüre der entsprechenden Übung, und stellen Sie Fragen, wo Ihnen etwas unklar ist.