Seminar zur Vorlesung Physikalische Chemie III
Wintersemester 2013/2014

Prof. Dr. Timo Jacob, Institut für Elektrochemie

Übungsblatt 3, Aufgaben 11–13

Seminartermin 18.11.2013

Aufgabe 11

Zwei Wasserstoffatome mit unterschiedlichen Spins kollidieren inelastisch im Vakuum und erzeugen ein H_2 Molekül, das sich dann mit einer konstanten Geschwindigkeit v bewegt.

Die Hamilton-Funktion für das H_2 Molekül hat in einer guten Näherung die Gestalt

$$H(p_1, p_2, \vec{R}_1, \vec{R}_2) = \frac{p_1^2}{2M_H} + \frac{p_2^2}{2M_H} + V(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|), \tag{1}$$

wobei die potentielle Energie die Form

$$V(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) = D_e \cdot \left(1 - \exp\left\{-\omega \cdot \sqrt{\frac{M_H}{4D_e}} \cdot (|\vec{R}_1 - \vec{R}_2| - R_e)\right\}\right)^2 \tag{2}$$

hat. Hier ist mit M_H die Masses des Wasserstoffatoms, mit D_e die Dissoziationsenergie, mit R_e der Bindungsabstand und mit ω die Vibrationsfrequenz des H_2 Moleküls bezeichnet.

(a) Führen Sie neue Koordinaten $\vec{R} = \vec{R}_1 + \vec{R}_2$ und $\vec{r} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$ ein und zeigen Sie, dass die totale Energie des Systems $E = H(p_1, p_2, \vec{R}_1, \vec{R}_2)$ sich als eine Summe von zwei Termen

$$E = H(p_1, p_2, \vec{R}_1, \vec{R}_2) = H(p_{\vec{R}}, \vec{R}) + H(p_{\vec{r}}, \vec{r}), \tag{3}$$

wobei $H(p_{\vec{R}}, \vec{R}) = \frac{p_{\vec{R}}^2}{4M_H}$ und $H(p_{\vec{r}}, \vec{r}) = \frac{p_{\vec{r}}^2}{M_H} + V(|\vec{r}|)$, darstellen läßt. Welche physikalische Bedeutung haben diese zwei Terme?

(b) Stellen Sie $E_{in} = H(p_{\vec{r}}, \vec{r})$ in den Zylinderkoordinaten ρ, ϕ, z dar.

(c) Von welchen Variablen hängt in diesen Koordinaten $V(|\vec{r}|)$ ab? Stellen Sie es grafisch dar.

(d) Wie verläuft der Reaktionspfad? Stellen Sie V entlang des Reaktionspfades grafisch dar.

(e) Wie bewegen sich die H-Atome, wenn $D_e \leq E_{in} \leq D_e + \Delta E$, wobei $\Delta E \ll D_e$ ist? Welche Form haben diese Trajektorien im Phasenraum? Stellen Sie beide grafisch dar.

Aufgabe 12

Die Diffusion eines Adsorbats auf einer Oberfläche, kann man sich im einfachsten Bild als dessen "hüpfen" von einem Adsorptionsplatz zum Benachbarten vorstellen. Dabei muß eine Barriere, die eine Höhe E_{act} und eine Breite ΔR hat, überwunden werden.

Man kann sich dies als Bewegung eines Teilchens im folgenden Potential

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R < -a \\ 0 & -a \leq R < -\Delta R/2 \\ E_{act} & -\Delta R/2 \leq R \leq \Delta R/2 \\ 0 & \Delta R/2 < R \leq a \\ \infty & a < R \end{cases} . \tag{4}$$

vorstellt.

(a) Welche Form haben die Trajektorien des Teilchen im Phasenraum, wenn 1) $E < E_{act}$ und 2) $E \geq E_{act}$? Stellen Sie sie grafisch dar.

(b) Berechnen Sie das Volumen unter der Hyperfläche $H(p, R) = E_{act}$ im Phasenraum.

Aufgabe 13

Betrachten Sie ein Ensemble aus N Teilchen, die auf einem Substrat mit der Temperatur $k_B T < E_{act}$ adsorbiert sind. Die Geschwindigkeitsverteilung für dieses Ensemble hat die Form

$$\frac{dN}{dv} = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \cdot \exp\left\{-\frac{mv^2}{2k_B T}\right\} \tag{5}$$

(a) Berechnen Sie die Anzahl der Teilchen, die von dem linken nach den rechten Adsorptionsplatz diffundieren.

Hinweis:

$$erfc(x) = \frac{1}{2\pi} \int_x^\infty e^{-t^2/2}\, dt$$

$$erfc(x) \approx \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}} \qquad \text{für große } x\,.$$

(b) Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen von einem Adsorptionsplatz zu einem benachbarten Platz hüpft?

Dr. Josef Anton, 13.11.2013