Physik IV – Atome und Moleküle; Sommer 2012

Prof. Wim de Boer & Dr. Frank Hartmann, KIT

LÖSUNGEN Übung 5

1. Das „Bohr'sche"Atommodell
   Postulate:

   - Kreisbahnen; Strahlungslose Bewegung! Feste Energie
   - Übergang nur durch Absorption oder Emission der Energiedifferenz

   $$\Delta E = |h\nu_1 - h\nu_2|$$

   - Übergang von diskreten Niveaus zu kontinuierlichen Energiezuständen; QM $\rightarrow$ klass. Physik (allerdings hat Bohr nicht wirklich mit QM gearbeitet)

   Rhydbergatome:
   Atome mit sehr hohen Anregungszuständen; gefunden im Weltall mit bis zu $n = 350 \rightarrow$ sehr langlebig!
   Sommerfeld: Kreisbahn $\rightarrow$ Elliptische Bahn!

   (a) Elektron auf Kreisbahn um den Schwerpunkt mit Geschwindigkeit v.
   Siehe auch Vorlesung 8 (Hatom.pdf).
   Zentripetalkraft = Coulombkraft:
   $\frac{\mu v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r^2} \Rightarrow r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \mu v^2}$ mit reduzierter Masse $\mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K} \approx m_e$
   Quantisierung: Elektronen durch Materiewellen beschreiben **stationäre Zustände** des Atoms - stehende Welle $\Rightarrow$ Kreisumfang $n \cdot \lambda$:
   $2\pi \cdot r = n \cdot \lambda$ mit $(n = 1,2,3, ...)$
   $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\mu v} \Rightarrow$ Geschwindigkeit des Elektrons $v = n \cdot \frac{\hbar}{\mu r} \Rightarrow$
   $r = \frac{4\pi n^2 \hbar^2 \epsilon_0}{\mu Z e^2} = \frac{n^2}{Z} a_0$
   Bohrscher Radius $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = 5{,}209 \cdot 1 - 10^{-11} m \approx 0{,}5 \mathring{A}$

   (b) Unschärferelation:
   Siehe auch Vorlesung 8 (Hatom.pdf).
   Abstand r Elektron von Kern: $\Delta r \leq a \rightarrow$Elektron innerhalb des Atoms (a ... mittlerer Radius Wasserstoffatom).
   Unbestimmtheit des Impulses: $\Delta p_r > \frac{\hbar}{a}$
   Mittlere kinetische Energie d. Elektrons: $E_{kin} = \frac{p^2}{2m} \geq \frac{(\Delta p)^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{2ma^2}$
   Gesamtenergie: $E = E_{kin} + E_{pot} \rightarrow E > \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}$
   Größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei a_{min}, d.h. minimiere E; $\frac{dE}{da} = 0 \rightarrow a_{min}$
   $0 = \frac{d}{da}\left(\frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}\right) = -\frac{\hbar^2}{ma^3} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot a = 0 \Rightarrow$
   $a_{min} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = a_0$

2. Spektroskopische Vorbemerkung!

   (a) In Luft ist die entsprechende Wellenlänge etwas kleiner! Brechungsindex! $\lambda_{Luft} = \lambda_{Vak.}/n$

   (b) Frequenz ist vom Medium unabhängig! $\nu = c/\lambda_{vac} = c/(n\lambda_{Luft})$ [Hz]

   (c) Wellenzahl $\bar{\nu} = \nu/c = 1/\lambda_{Vak.} = 1/(n\lambda_{Luft})\,[\mathrm{cm}^{-1}]$. Ist vom Mediumunabhängig und proportional zu Energie. Energiebabhängigkeit: $E = \bar{\nu}hc$

3. Termschema, Lichtemission, Stöße bei einem hypothetischem Einelektronenatom.

   (a) $E_{Ion} = 15{,}6\,\mathrm{eV} = E_\infty - E_1$

   (b) $\Delta E(3 \to 1) = 15{,}6\,\mathrm{eV} - 3{,}1\,\mathrm{eV} = 12{,}5\,\mathrm{eV}$

   (c) 6 eV kann das Atom nicht anregen (mindestens 10,3 eV). Die Energie bleibt bei 6 eV

   (d) e^- verliert 10,3 eV, es bleiben exakt 1,7 eV übrig (oder das e macht einen elastischen Stoß, dann ist $E_{kin} = 12\,\mathrm{eV}$)

4. Spektrallinien
   Außer dem Energiesatz müsste auch der Impulssatz erfüllt sein. Das Photon hat die Energie $E = h\nu$ und den Impuls $p = h/\lambda = E/c$, wie jedes hochrelativistische Teilchen. Es kann also keinen Photonen-Atom-Stoß geben bei dem die ganze Photonenenergie in kinetische Energie des Atoms überginge (keinen elastischen Stoss), denn dazu müsste das Atom ebenfalls genau mit c weiterfliegen, wozu die Photonenergie nicht reicht. Nun möge eine Anregungsenergie E' etwas tiefer als E liegen, die Differenz $E - E'$ soll in kinetische Energie übergehen: $E - E' = \frac{1}{2}mv^2$. Gleichzeitig lautet der Impulssatz $E/c = mv$. Es folgt $E - E' = \frac{1}{2}\frac{E^2}{mc^2}$. Da mc^2 die Ruheenergie des Atoms, einige GeV beträgt, erlaubt dies bei optischen Übergängen (einige eV) nur relative Abweichungen von etwa 10^{-9} von der scharfen Übergangsenergie. Übrigens entspricht dies genau der Doppler-Verstimmung: $E - E' = h(\nu - \nu') = h\nu'\frac{v}{c} = \frac{E^2}{mc^2}$. Es ist hier wie oft schwer, Ursache und Wirkung zu trennen, weil es sich bewegt, oder bewegt es sich, weil es absorbiert hat? Wohl aber kann das Atom dem Photon einen Teil von dessen Energie entziehen, der gerade einem Übergang entspricht, das Photon fliegt dann mit veränderter Frequenz weiter: Raman-Effekt.

5. Balmer-Serie
   Eine Balmer-Absorptionslinie entspricht einem Übergang eines Elektrons von $n = 2$ in einen höheren Zustand. Das setzt voraus, dass es genügend viele Atome gibt, die bereits im Zustand $n = 2$ angeregt sind, wenn ein weiteres Photon sie überrascht. Die Gleichgewichtsbesetzung des Zustandes $n = 2$ ist $n^* = n_0 e^{-\frac{E}{k_\mathrm{B}T}}$, wobei $E = 10\,\mathrm{eV}$ der ersten Lyman-Linie entspricht. Bei Zimmertemperatur ist $k_\mathrm{B}T = 0\ 025\,\mathrm{eV}$, es ist also bestimmt kein einziges Atom im Gleichgewicht Balmer-absorptionsfähig. Selbst in der Sonnenphotosphäre ($T = 6000\,\mathrm{K}$) ist die relative Besetzung nur $e^{-2} \approx 0{,}13$. Je heißer der Stern ist, desto stärker werden i. allg. die Balmer Absortionslinien. Auch ein Laserstrahl kann genügend Atome in den Zustand $n = 2$ schaffen, um Balmer Absorptions zu ermöglichen.

6. Stationäre Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(x,t) + V(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t)$$

Stationärer Zustand erfordert $V(x,t) = V(x)$.
Produktansatz für die Wellenfunktion:

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t)$$

Einsetzten liefert:

$$\begin{aligned}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(x) + V(x)\psi(x)\right]\varphi(t) &= \psi(x)i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(t)\\ \frac{\hat{H}\psi(x)}{\psi(x)} &= \frac{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(t)}{\varphi(t)}\end{aligned}$$

Da die linke Seite nur von x und die rechte nur von t abhngt, können beide Seiten nur gleich sein, wenn sie konstant sind. Die Konstante ist die Energie E. Es folgt dann:

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(t) &= E\varphi(t) \Rightarrow \varphi(t) = Ae^{-i\frac{E}{\hbar}t}\\ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(x) + V(x)\psi(x) &= E\psi(x)\end{aligned}$$

7. Potenzialtopf

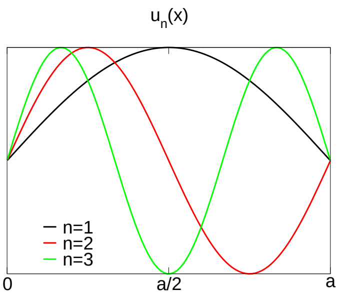
   (a) Lösen der stationären Schrödingergleichung
   Wir machen den Ansatz: $u_n(x) = C_n \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$. Da $V(x) = \infty$ für $x < 0$ und $x > a$ folgt $u_n(x) = 0$, bzw. $C_n = 0$ für $x < 0$ und $x > a$. Diese Randbedingung erlaubt auch den Cosinusanteil für den Ansatz auszuschließen. Für $0 < x < a$ bestätigen wir den Ansatz durch einsetzen in die stationäre Schrödingergleichung (mit $V(x) = 0!$), es folgt:

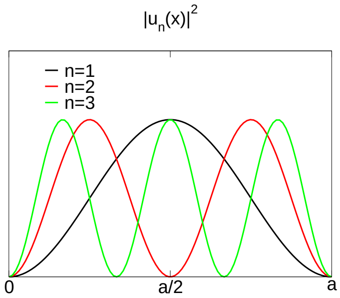
$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u_n(x) &= Eu_n(x)\\ -\frac{\hbar^2}{2m}C_n\Delta\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) &= EC_n\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{n^2\pi^2}{a^2}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) &= E\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\\ E &= \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n^2\end{aligned}$$

   Bleibt noch C_n aus der Normierung zu bestimmen. Wobei man wissen muss $\int \sin^2(bx)dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4b}\sin(2bx)$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |u_n(x)|^2\,dx = \int_0^a C_n^2\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx = \left[\frac{1}{2}x - \frac{a}{4n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi}{a}x\right)\right]_0^a = C_n^2\cdot\frac{a}{2} \stackrel{!}{=} 1$$

$$\Rightarrow C_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \Rightarrow u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$





(b) Erwartungswert $\langle x \rangle$:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} u_n^*(x) x u_n(x) dx = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) dx$$

Wir substituieren $y = x - a/2$ um die Symmetrie der Wellenfunktion zu nutzen, man erhält:

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a} \left[\int_{-a/2}^{+a/2} y \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}(y + a/2)\right) dy + \int_{-a/2}^{+a/2} \frac{a}{2} \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}(y + a/2)\right) dy \right]$$

Der zweite Term ist ein Integral vom Typ wie eben bei der Normierung. Also einfach mal ausrechnen, dazu muss man im ersten Term noch ausmultiplizieren. Man erhält dann:

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a} \left[\int_{-a/2}^{+a/2} y \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} y + \frac{n\pi}{2}\right) dy \right] + \frac{a}{2}$$

Weiter gilt:

$$\begin{aligned} \sin^2\left(\alpha + \frac{n\pi}{2}\right) &= \sin^2(\alpha) \quad \text{für } n \text{ gerade} \\ \sin^2\left(\alpha + \frac{n\pi}{2}\right) &= \cos^2(\alpha) \quad \text{für } n \text{ ungerade} \end{aligned}$$

Damit verschwindet das Integral, da es sich um eine Integration eines Produkts aus symmetrischer Funktion ($\sin^2(\alpha)$ bzw. $\cos^2(\alpha)$) mit einer antisymmetrischen Funktion y über ein symmetrisches Intervall handelt. Damit ist:

$$\langle x \rangle = \frac{a}{2}$$

(c) Energie für Übergang von $n = 1$ in $n = 2 \Rightarrow \Delta E(1 \to 2) = E_2 - E_1$ mit $E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2$ folgt (mit $a = 10^{-10}\,\text{m}$):

$$\Delta E(1 \to 2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}(2^2 - 1^2) = 3E_1 = 112{,}8\,\text{eV}$$

Wahrscheinlichkeit im Grundzustand ($n = 1$) das Elektron im Intervall $[x_1 = 0{,}49 \cdot 10^{-10}\,\text{m};\ x_2 = 0{,}51 \cdot 10^{-10}\,\text{m}]$ zu finden (mit $a = 10^{-10}\,\text{m}$):

$$P = \int_{x_1}^{x_2} |u_1(x)|^2 \, dx$$

Mit der Näherung $u_1(x) \approx u_1(0{,}5) = u_1(a/2)$ für $x \in [x_1 = 0{,}49 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m};$ $x_2 = 0{,}51 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}]$ ergibt sich:

$$P = \int_{x_1}^{x_2} |u_1(a/2)|^2\, dx = |u_1(a/2)|^2 \cdot (x_2 - x_1) = \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{\pi}{a} \cdot \frac{a}{2}\right) \cdot (x_2 - x_1) = \frac{2(x_2 - x_1)}{a} = 0{,}04$$

8. Zusatzaufgabe
   Normierung:

$$\begin{aligned}
\psi(x,t) &= N \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{k^2}{2(\Delta k)^2}} e^{i(kx - \omega(k)t)} dk \\
\psi(x, t=0) &= N \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{k^2}{2(\Delta k)^2}} e^{ikx} dk \\
&= N e^{-\frac{x^2}{4} \cdot 2\Delta k^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2\Delta k^2}(k - ix\Delta k^2)^2} dk \\
&= N e^{-\frac{x^2}{2} \cdot \Delta k^2} \frac{\sqrt{\pi}}{\frac{1}{\sqrt{2}\Delta k}} = N\sqrt{2\pi}\Delta k e^{-\frac{x^2}{2} \cdot \Delta k^2} \\
\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t=0)\psi(x, t=0) dx &\stackrel{!}{=} 1 = \left(N\sqrt{2\pi}\Delta k\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2 \Delta k^2} dx \\
1 &= \left(N\sqrt{2\pi}\Delta k\right)^2 \frac{\sqrt{\pi}}{\Delta k} \\
N &= \frac{1}{\sqrt{2\Delta k}\pi^{3/4}}
\end{aligned}$$

   Freies Teilchen:
   Wir nehmen erst einmal an, dass die Normierung erhalten bleibt und zeigen später, dass diese Annahme in Ordnung war. Weiter gilt $E = \hbar\omega = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow$ $\omega(k) = \dfrac{\hbar k^2}{2m}$

$$
\begin{aligned}
\psi(x,t) &= N\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{k^2}{2(\Delta k)^2}} e^{i(kx-\frac{\hbar}{2m}k^2 t)}dk \\
&= N\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\frac{1}{2(\Delta k)^2}+i\frac{\hbar}{2m}t)k^2+ikx}dk \\
&= Ne^{-\frac{x^2}{4}\cdot\frac{1}{\frac{1}{2\Delta k^2}+i\frac{\hbar}{2m}t}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\frac{1}{2(\Delta k)^2}+i\frac{\hbar}{2m}t)(k-i\frac{x}{2}\frac{1}{\frac{1}{2\Delta k^2}+i\frac{\hbar}{2m}t})^2}dk \\
&= Ne^{-\frac{x^2}{4}\cdot\frac{1}{\frac{1}{2\Delta k^2}+i\frac{\hbar}{2m}t}}\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{1}{2\Delta k^2}+\frac{i\hbar}{2m}t}} \\
&= \sqrt{\frac{2m\Delta k^2\pi}{m+i\hbar\Delta k^2 t}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2\Delta k^2}\pi^{3/4}}\cdot e^{-\frac{x^2}{4}\frac{2m\Delta k^2}{m+i\hbar\Delta k^2 t}} \\
\psi(x,t) &= \sqrt{\frac{m\Delta k}{\sqrt{\pi}(m+i\hbar\Delta k^2 t)}}\cdot e^{-\frac{x^2 m\Delta k^2}{2(m+i\hbar\Delta k^2 t)}} \\
|\psi(x,t)|^2 = \psi^*(x,t)\psi(x,t) &= \frac{m\Delta k}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{1}{m^2+\hbar^2\Delta k^4 t^2}}\cdot e^{-\frac{x^2 m\Delta k^2}{2}\cdot\left(\frac{m-i\hbar\Delta k^2 t}{m^2+\hbar^2\Delta k^4 t^2}+\frac{m+i\hbar\Delta k^2 t}{m^2+\hbar^2\Delta k^4 t^2}\right)} \\
|\psi(x,t)|^2 &= \frac{m\Delta k}{\sqrt{\pi(m^2+\hbar^2\Delta k^4 t^2)}}\cdot e^{-\frac{x^2 m^2\Delta k^2}{m^2+\hbar\Delta k^4 t^2}}
\end{aligned}
$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist zu jeder Zeit eine Gaußfunktion mit der Breite

$$\Delta x(t) = \frac{\sqrt{\pi(m^2+\hbar^2\Delta k^4 t^2)}}{m\Delta k}$$

, d.h. das Wellenpaket wird breiter mit der Zeit. Der Faktor $e^{-k^2/(2\Delta k^2)}$ ist die Gaußfunktion zur Gewichtung der ebenen Wellen $e^{i(kx-\omega(k)t)}$. Bleibt zum Schluss noch zu zeigen, dass die Normierung wirklich zeitunabhänig ist.

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2\, dx = \frac{m\Delta k}{\sqrt{\pi(m^2+\hbar^2\Delta k^4 t^2)}}\frac{\sqrt{\pi}}{m\Delta k}\sqrt{m^2+\hbar^2\Delta k^4 t^2} = 1$$