

Physik VI - Übungsblatt 7

Alex Ilin, Kristina Klafka und Janosh Riebesell

03. Juni 2014

Präsenzaufgaben

1 Molekülzustände

Abbildung 1 zeigt die nach der Born-Oppenheimer Näherung berechneten Energiezustände eines zweiatomigen Moleküls im Grundzustand 1 und im niedrigsten optisch auch bei großen Kernabständen anregbaren Zustand 2.

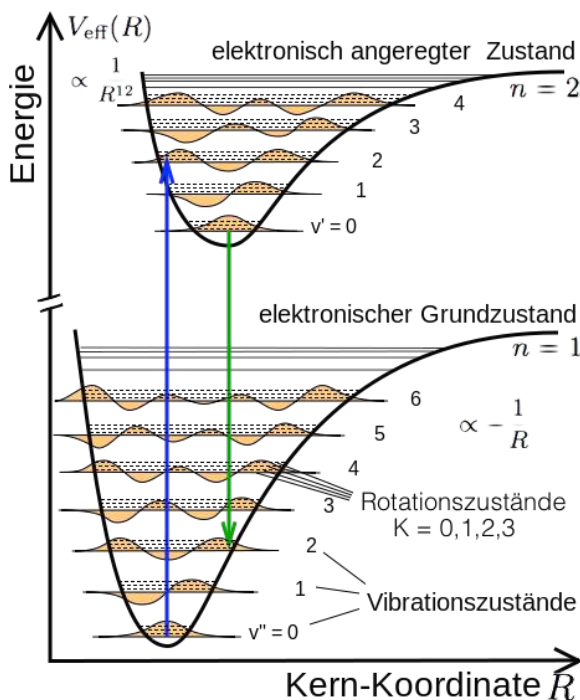


Abbildung 1: Das effektive Molekülpotential $V_{\text{eff}}(R)$ in Abhängigkeit des Kernabstands R beinhaltet Beiträge aus der Coulombabstoßung- bzw. -anziehung zwischen den Elektronen und Kernen sowie die Vibrations- und Rotationsenergie der Kerne. Für sehr kleine Kernabstände wurde empirisch ein R^{-12} -Verlauf ermittelt, der daraus resultiert, dass Fermionen zunehmend höhere Niveaus besetzen müssen, um das Pauli-Prinzip zu erhalten. Für sehr große Abstände folgt das Potential dem $-R^{-1}$ -Verlauf des Coulomb-Potentials.

a) Beschriften Sie die Achsen. Geben Sie die Quantenzahlen der dissoziierten, d.h. voneinander getrennten Atome für Zustand 2 an, unter der Annahme, dass es sich bei dem Molekül um H_2 mit dem Grundzustand $1s1s$ handelt. Was stellen die Kurven 1 und 2 dar?

Im Falle sehr großer Kernabstände $R \gg 1$ nm liegen praktisch zwei isolierte Wasserstoffatome vor, deren Wellenfunktionen sich nicht beeinflussen. Im Grundzustand bedeutet das zwei Elektronen im ungestörten $1s$ -Wasserstofforbital. Im nächst höheren elektronischen Zustand ist dann eines der beiden Elektronen im $2p$ -Orbital, also $1s2p$.

b) Was stellen die horizontal eingezeichneten durchgezogenen und gepunkteten Energieniveaus dar?

Die dünnen schwarzen Linien zu jedem Vibrationsniveau ν symbolisieren die verschiedenen Rotationsniveaus K des H_2 -Moleküls. Die unterste Linie ist stets durchgezogen und steht für den Rotationsgrundzustand $K = 0$ des jeweiligen Vibrationsniveaus.

c) Zeichnen Sie die stärksten Übergänge in Absorption und Emission ein. Nehmen Sie dabei an, dass das Molekül beliebig kalt ist, also $T \rightarrow 0$. Begründen Sie, warum Sie die Übergänge so eingezeichnet haben.

Übergänge zwischen elektronischen Niveaus laufen aufgrund des hohen Ladung-zu-Masse-Verhältnisses von Elektronen verglichen mit Protonen sehr schnell ab. In dieser kurzen Zeit haben die Kerne kaum eine Möglichkeit auf die resultierenden Änderungen im Molekülpotential zu reagieren. Beim Übergang zwischen elektronischen Niveaus gilt deshalb stets $\Delta R \approx 0$. Man nennt diese Aussage auch das Franck-Condon-Prinzip. Die stärksten Übergänge zeichnen sich also dadurch aus, dass die Wellenfunktionen der beiden am Übergang beteiligten Niveaus bei gleichem Kernabstand eine große Amplitude aufweisen. Das bedeutet, dass beide beteiligten Zustände mit großer Wahrscheinlichkeit bei diesem Kernabstand auftreten. So kommen auch der blaue und grüne Pfeil in Abbildung 1 zustande.

Übungsaufgaben

1 Ionenbindung

(3 Punkte)

Bei welchem Abstand r zwischen einem Natriumatom mit der Ionisationsenergie $E_{\text{Ion}} = 5,1$ eV und einem Chloratom mit der Elektronenaffinität $E_{\text{Aff}} = 3,7$ eV springt das Elektron der äußeren Schale zum Chloratom über, wenn eine reine Ionenbindung angenommen wird? Betrachten Sie also die Potentialkurve von Na^+Cl^- .

Das Elektron springt genau dann über, wenn die Ionenbindung zwischen Na^+ und Cl^- energetisch günstiger ist, als die unabhängigen Grundzustände Na und Cl . Da rein ionische Wechselwirkung angenommen werden soll, spüren sich die beiden Atome im nicht ionisierten Zustand gar nicht. Die Energie des Systems $Na + Cl$ ist deshalb unabhängig von dem Abstand r seiner beiden Konstituenten und kann ohne Einschränkung auf null gesetzt werden.

Unter Vernachlässigung sogar der ionischen Wechselwirkung und der daraus resultierenden Bindungsenergie, die die Atome im Potential des jeweils anderen erfahren, hätte das System aus Na^+ mit $E_{\text{Ion}} = 5,1$ eV und Cl^- mit $E_{\text{Aff}} = 3,7$ eV im Vergleich zum System der Grundzustände die Energie $E_{Na+Cl^-} = E_{\text{Ion}} - E_{\text{Aff}} = 1,4$ eV, da zu seiner Erzeugung zunächst die Ionisationsenergie aufgebracht werden müsste und bei der Reabsorption des Elektrons die Affinitätsenergie wieder freigesetzt wird. Man kann sich das vorstellen, als würde ein Photon mit der Energie $E_{\text{ph}} = 5,1$ eV in das System eingestrahlt werden, aber nur eines mit $E'_{\text{ph}} = 3,7$ eV an einem Detektor hinter dem Sys-

tem wieder registriert werden. Tatsächlich ist die Energie des Systems durch die elektrostatische Anziehung der Ionen aber abstandsabhängig, sodass es einen Abstand gibt r_0 , bei dem die Energie

$$E_{Na^+Cl^-}(r) = 1,4\text{ eV} + V_{\text{Coul}}(r) \quad (1)$$

gerade null wird. Bei diesem Abstand befinden sich die Ionen gerade 1,4 eV tief im Potential des jeweils anderen Ions, wodurch das System an Energie verliert. r_0 lässt sich einfach aus dem Coulomb-Potential V_{Coul} berechnen

$$V_{\text{Coul}}(r = r_0) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \stackrel{!}{=} -1,4\text{ eV} \quad (2)$$

$$\Rightarrow r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 1,4\text{ eV}} = 1,03\text{ nm}$$

Das Elektron springt bei einem Abstand von 1,03 nm vom Natrium zum Chlor.

2 Ionisierung des H_2 -Moleküls (4 Punkte)

- a) Wie groß ist die Ionisationsenergie des H_2 -Moleküls, wenn seine Bindungsenergie $E_{\text{Bind},H_2} = -4,48\text{ eV}$, die Bindungsenergie $E_{\text{Bind},H_2^+} = -2,65\text{ eV}$ und die Ionisationsenergie des H-Atoms $E_{\text{Ion},H} = 13,6\text{ eV}$ sind? Zeichnen Sie die Molekülpotential-Kurven in einem Diagramm zur Illustration der Berechnung. (2 Punkte)

Zur Ionisierung des H_2^+ -Moleküls sind zwei Energiebeiträge zu erbringen:

- die Verringerung der Bindungsenergie zwischen H_2 und H_2^+ um $\Delta E_{\text{Bind}} = E_{\text{Bind},H_2^+} - E_{\text{Bind},H_2} = 1,83\text{ eV}$ und
- die Ionisationsenergie, die zur Trennung eines Elektrons von dem Wasserstoffmolekül aufgebracht werden muss.

Diese Energie unterscheidet sich natürlich von der Ionisationsenergie eines einzelnen Wasserstoffatoms, allein schon weil die Wellenfunktionen des Elektrons in beiden Systemen sich unterscheiden. Gegenüber der Größenordnung der Ionisationsenergie sollte dieser Unterschied aber klein sein, sodass er für eine Abschätzung vernachlässigt werden kann. Die Energie zur Ionisation von H_2 ist demnach ungefähr

$$E_{\text{Ion},H_2} \approx \Delta E_{\text{Bind}} + E_{\text{Ion},H} = 15,43\text{ eV} \quad (3)$$

Experimentell findet man $E_{\text{Ion},H_2} = 15,603\text{ eV}$, was einer Abweichung von 1,12% entspricht. Eine grafische Darstellung der Molekülpotentiale mit den verschiedenen Übergangsenergien zeigt Abbildung 2.

- b) Wie groß wird die gesamte elektronische Energie ohne Kernabstoßung, d.h. die Gesamtbindungsenergie der beiden Elektronen im H_2 -Molekül, wenn man den Kernabstand R gegen null gehen lässt (Grenzfall des vereinigten Atoms)?¹ (2 Punkte)

Ein H_2 -Molekül mit verschwindendem Kernabstand ist gerade ein Heliumatom, dem je nach Isotop ein oder zwei Neutronen fehlen. Da Neutronen nicht an der elektronischen Wechselwirkung im Atom teilnehmen, ist dieser Unterschied für die Aufgabenstellung aber irrelevant.

Die Energie eines Elektrons im n -ten Atomorbital um einen Kern aus Z Elementarladungen lautet

¹Der Zahlenwert für die Antwort ist in Kapitel 4 der Vorlesung zu finden. Es ist keine Berechnung notwendig.

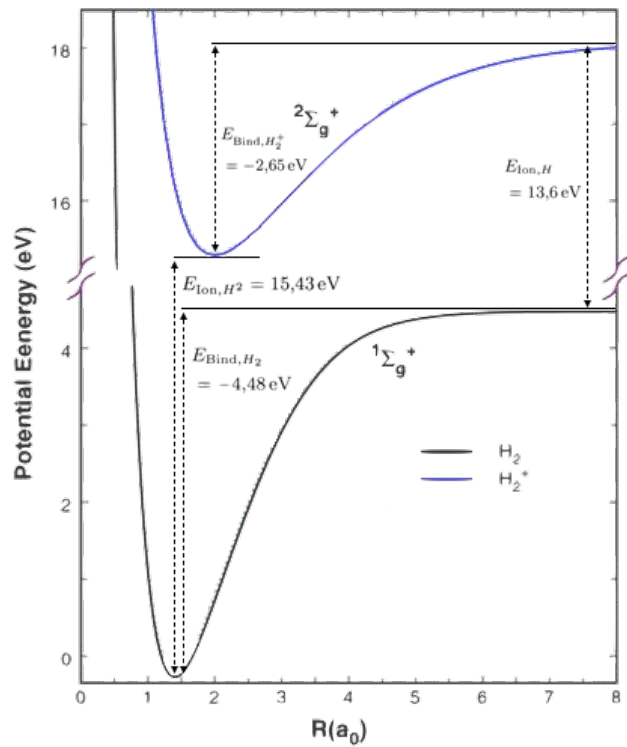


Abbildung 2: Molekülpotentiale von H_2 und H_2^+ .

$$E_{\text{el},n} = -\frac{m_e}{2} \left(\frac{\alpha c Z}{n} \right)^2 \quad (4)$$

Im Falle zweier vereinigter Wasserstoffatome ist also $Z = 2$ und $n = 1$ für Elektronen im 1s-Orbital, sodass die Energie eines Elektrons

$$E_{\text{el},1} = -\frac{m_e}{2} (2\alpha c)^2 = -54,42\text{ eV} \quad (5)$$

beträgt. Nun befinden sich aber zwei Elektronen im 1s-Orbital, sodass dieser Beitrag doppelt auftritt. Gleichzeitig muss die Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Elektronen im Atom berücksichtigt werden. Man berechnet hierzu das Integral

$$E_C = \iint \Psi_{\text{ges}}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{(-e)^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_{\text{ges}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2, \quad (6)$$

wobei \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 die Ortsvektoren der beiden Elektronen bezeichnen. Die Berechnung dieses Integrals ist aufwendig und im Bransden Joachain, Kap. 6.5, S. 268 zu finden. Das Ergebnis lautet $E_C = 34\text{ eV}$. Die Energie des Systems wird also durch die Elektronenabstoßung um etwa 34 eV angehoben. Die gesamte Bindungsenergie E_B der beiden Elektronen in Grenzfall des vereinigten Atoms beträgt also in der Näherung ausschließlich elektronischer Wechselwirkung

$$E_B = -108,8\text{ eV} + 34\text{ eV} = -74,8\text{ eV}. \quad (7)$$

Experimentell findet man $E_{B,\text{exp}} = -78,18\text{ eV}$. Die Diskrepanz ist vermutlich vornehmlich auf fehlende Fein- und Hyperfeinstruktur-Korrekturen sowie relativistische Effekte zurückzuführen.

3 Helium Molekül (10 Punkte)

Zeigen Sie, dass Helium kein He_2 Molekül bilden sollte. Benutzen Sie hierfür die Konstanten $\epsilon = 10\text{ K}$ und $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-10}\text{ m}$ im Lennard-Jones-Potential

$$U_{\text{eff}}(R) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right) \quad \text{mit } R \in \mathbb{R}_+ \quad (8)$$

Schätzen Sie hierzu die maximale Tiefe U_B der Potentialkurve und die Nullpunktstemperatur U_0 eines He_2 -Moleküls ab.²

Die Ableitung des Lennard-Jones-Potentials hat genau eine Nullstelle:

$$\frac{dU_{\text{eff}}(R)}{dR} = 24\epsilon \sigma^6 \left(\frac{1}{R^7} - \frac{2\sigma^6}{R^{13}} \right) \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow R_0 = \sqrt[6]{2}\sigma \quad (9)$$

Bei $R_0 = \sqrt[6]{2}\sigma$ liegt ein Minimum vor, denn

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2U_{\text{eff}}(R)}{d^2R} \right|_{R_0} &= 24\epsilon \sigma^6 \left(\frac{26\sigma^6}{R^{14}} - \frac{7}{R^8} \right) \Big|_{R_0} \\ &= 24\epsilon \sigma^6 \left(\frac{26\sigma^6}{2^{14/6}\sigma^{14}} - \frac{7}{2^{8/6}\sigma^8} \right) \\ &= 24\epsilon \sigma^6 \left(\frac{13}{2^{8/6}\sigma^8} - \frac{7}{2^{8/6}\sigma^8} \right) \quad (10) \\ &= 24\epsilon \sigma^6 \frac{6}{2^{8/6}\sigma^8} = \frac{72\epsilon}{2^{1/3}\sigma^2} \\ &= 9,10 \cdot 10^{21} \frac{\text{K}}{\text{m}^2} > 0 \end{aligned}$$

Der Wert des Potentials an diesem Minimum beträgt

$$U_{\text{eff}}(R_0) = 4\epsilon \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{2} \right) = -\epsilon = -10\text{ K} \quad (11)$$

Da das Lennard-Jones-Potential auf seinem Definitionsbereich nur dieses ein Minimum besitzt und es am Rand des Definitionsbereichs $R \rightarrow \infty$ gegen $U_{\text{eff}}(R \rightarrow \infty) = 0$ geht, ist sichergestellt, dass es sich hierbei um das globale Minimum und somit auch wirklich um die tiefste Stelle des Potentials handelt. Hier wäre das Helium-Molekül also -10 K stark gebunden. Nun ist ein typischer Effekt der Quantenmechanik aber, dass ein System nicht die minimale Energie eines Potentials annehmen kann, sondern

immer mindestens die sogenannte Nullpunktenergie bzw. in diesem Fall Nullpunktstemperatur besitzt.

Die Nullpunktstemperatur, also anschaulich vielleicht so etwas wie die minimale relative Schwingung beider Heliumatomen, die das Lennard-Jones-Potential ermöglicht erhält man am einfachsten, indem man den Potentialverlauf in der Umgebung des Minimums durch ein harmonisches Potential annähert. Im harmonischen Fall beträgt die Nullpunktstemperatur nämlich einfach $T_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B}$. Die zur Berechnung notwendige Grundfrequenz ω_0 erhält man aus einem Koeffizientenvergleich der Taylorentwicklung im Minimum des Lennard-Jones-Potentials bis zur zweiten Ordnung mit dem harmonischen Potential.

²Die tatsächliche Bindungsenergie $U_B + U_0$ und der mittlere Abstand $\langle R \rangle$ wurden durch Beugung eines ultrakalten Helium-Strahls, der auch Helium-Dimere enthielt, an einem Transmissionsgitter bestimmt. Es ergab sich $U_B + U_0 = 1,1\text{ mK}$ und $\langle R \rangle = 52\text{ \AA}$, also ein extrem schwach gebundenes Molekül. Ein interessanter Artikel hierzu findet sich auf der Seite <http://physics.aps.org/story/v6/st9>

$$\begin{aligned} U_{\text{eff}}(R) &= U_{\text{eff}}(R_0) + \underbrace{\left. \frac{dU_{\text{eff}}(R)}{dR} \right|_{R_0}}_0 (R - R_0) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U_{\text{eff}}(R)}{d^2R} \right|_{R_0} (R - R_0)^2 + \mathcal{O}(R^3) \quad (12) \\ &\approx -\epsilon + \frac{36\epsilon}{2^{1/3}\sigma^2} (R - R_0)^2, \end{aligned}$$

Vergleicht man dies mit dem harmonischen Potential $U_H(R) = U_{H,0} + \frac{1}{k_B} \frac{\mu}{2} \omega_0^2 (R - R_0)^2$, wobei die reduzierte Masse μ nötig ist, da das Potential die relative Bewegung zweier Teilchen beschreibt, erhält man

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{72k_B\epsilon}{2^{1/3}\mu\sigma^2}} \quad (13)$$

und eine Nullpunktstemperatur von

$$T_0 = \frac{\hbar}{2k_B} \sqrt{\frac{72k_B\epsilon}{2^{1/3}\mu\sigma^2}} = 3\hbar \sqrt{\frac{2^{2/3}\epsilon}{k_B\mu\sigma^2}} = 23,5\text{ K} \quad (14)$$

Dieser Wert liegt signifikant oberhalb der maximalen Tiefe von -10 K des Lennard-Jones-Potentials, sodass mit den hier betrachteten Werten für ϵ und σ keine stabilen Heliummoleküle zu erwarten sind.