

Übungsblatt 11

11.1 Elektronenkonfigurationen

(a) Wie lauten die Hundschen Regeln?

(b) Diskutieren Sie anhand von Silicium, warum es zur Bestimmung des Grundzustandes $n^{2S+1}L_J$ ausreicht anstatt der vollständigen Schreibweise der Elektronenkonfiguration diese mit $[\text{Mg}]3p^2$ abzukürzen.

(c) Bestimmen Sie den Grundzustand $n^{2S+1}L_J$ der Elemente Stickstoff, Sauerstoff, Neon, Silicium und Schwefel.

(d) In welcher allgemeinen Reihenfolge werden die Atomorbitale mit Elektronen befüllt? Für welche Atome bis zum Xenon gibt es Abweichungen von dieser allgemeinen Reihenfolge?

Lösung:

(a)

1. Hundsche Regel: Der Gesamtdrehimpuls von vollen Schalen und vollen Unterschalen ist Null.

2. Hundsche Regel: Der Gesamtspin S nimmt seinen maximal möglichen Wert an, d.h. Schalen werden so aufgefüllt, dass die Spins möglichst parallel zueinander stehen.

3. Hundsche Regel: Falls es mehrere Möglichkeiten gibt den maximalen Gesamtspin S zu bekommen, so wird die Elektronenkonfiguration benutzt, bei der auch L maximal wird. (Die 2. Hundsche Regel hat eine höhere Priorität als die 3, d.h. erst schaut man, dass die Spins möglichst parallel zueinander sind, dann verteilt man die Elektronen so auf die Orbitale, dass auch L maximal wird.)

4. Ist eine Schale weniger als halbvoll, so ergibt sich der Gesamtdrehimpuls zu $J = |L - S|$. Ist die Schale mehr als halbvoll, so ergibt sich der Gesamtdrehimpuls zu $J = L + S$. (Für halbvolle Schalen ist es egal, welche der beiden Regeln man benutzt, da in diesem Fall $L = 0$ ist.)

(b)

Magnesium hat die Unterschalen $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ vollständig besetzt. Nach den Hundschen Regeln haben volle Unterschalen einen Gesamtspin $S = 0$, einen Gesamtbahndrehimpuls $L = 0$ und einen Gesamtdrehimpuls $J = 0$, d.h. nur die Elektronen in nicht abgeschlossenen Schalen bestimmen die Werte von Spin, Bahndrehimpuls und Gesamtdrehimpuls. Dieses sind für Silicium genau die beiden $3p$ Elektronen. Deswegen reicht es zur Bestimmung von $n^{2S+1}L_J$ aus, nur diese beiden Elektronen zu betrachten.

(c)

Stickstoff: $\begin{array}{c} 2s \ 2p \\ \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \end{array} \Rightarrow S = 3/2, L = 0, J = 3/2$

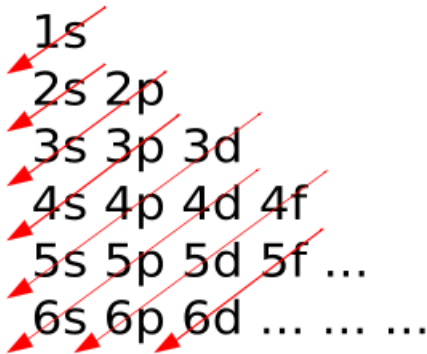
Sauerstoff: $\begin{array}{c} 2s \ 2p \\ \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \end{array} \Rightarrow S = 1, L = 1, J = 2$

Neon: $\begin{array}{c} 2s \ 2p \\ \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \end{array} \Rightarrow S = 0, L = 0, J = 0$

Silicium: $\begin{array}{c} 3s \ 3p \\ \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \end{array} \Rightarrow S = 1, L = 1, J = 0$

Schwefel: $\begin{array}{c} 3s \ 3p \\ \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \end{array} \Rightarrow S = 1, L = 1, J = 2$

(d) Die Atomorbitale werden nach folgenden Schema mit Elektronen aufgefüllt:



Abweichungen (bis Xenon) treten auf bei: Chrom, Kupfer, Niob, Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhodium, Palladium und Silber.

11.2 Angeregte Mehrelektronenzustände und elektrische Dipolübergänge

(a) Im Folgenden wird ein Heliumatom in angeregten Zuständen betrachtet. Die energetisch niedrigsten angeregten Zustände erhält man, wenn eines der Elektronen fest im $n_1 = 1$ Zustand gehalten und das andere Elektron in den $n_2 = 2$ Zustand angeregt wird. Diese Zustände werden mit der Notation $n_2^{2S+1}L_J$ gekennzeichnet, wobei S der Gesamtspin, L der Gesamtbahndrehimpuls und J der Gesamtdrehimpuls der Elektronen ist. Geben Sie in dieser Notation alle möglichen Zustände an, die die beiden Elektronen bilden können.

(b) Zwischen welchen der oben genannten angeregten Heliumzustände sind elektrische Dipolübergänge möglich? Für welche angeregten Zustände kann ein elektrischer Dipolübergang in den Grundzustand statt finden? Warum ist der Zustand 2^3S_1 metastabil?

(c) Von nun an wird ein Kohlenstoffatom betrachtet. Bestimmen Sie analog zur Aufgabe 1c den Grundzustand dieses Atoms. Im Gegensatz zur Aufgabe 2a muss keines der $2p$ Valenzelektronen in die $n = 3$ Schale gehoben werden, um die energetisch niedrigsten angeregten Zustände zu erhalten, sondern es bleiben beide Valenzelektronen in der $2p$ Schale. Welche möglichen angeregten Zustände $n^{2S+1}L_J$ gibt es dann? Beachten Sie, dass Sie hierbei das Pauliprinzip berücksichtigen müssen, wobei die Austauschsymmetrie der Mehrelektronenwellenfunktion

durch $(-1)^{L+S+1}$ gegeben ist.

Lösung:

(a)

Um die Zustände zu ermitteln, muss man bestimmen, zu welchen unterschiedlichen Gesamtbahndrehimpuls die Bahndrehimpulse der einzelnen Elektronen koppeln können. Da eines der Elektronen auf jeden Fall in einer s Schale sitzt und somit Bahndrehimpuls $l_1 = 0$ besitzt, ist der Gesamtbahndrehimpuls gerade durch das zweite Elektron gegeben, also $L = l_2$. Da das zweite Elektron in der $n_2 = 2$ Schale sitzt, kann L also die Werte 0 und 1 annehmen.

Als nächstes muss man ermitteln, zu welchen Gesamtspin die Elektronen koppeln können. Beide Elektronen besitzen einen Spin von $s = 1/2$. Daher können sie entweder zu $S = 0$ oder zu $S = 1$ koppeln.

Zuletzt muss man für die verschiedenen Kombinationen von L und S schauen zu welchem Gesamtdrehimpuls diese koppeln können. Dies wird durch die Dreiecksungleichung $|L - S| \leq J \leq L + S$ beschrieben. Damit ergeben sich insgesamt die Zustände: 2^1S_0 ($S = 0, L = 0, J = 0$), 2^1P_1 ($S = 0, L = 1, J = 1$), 2^3S_1 ($S = 1, L = 0, J = 1$), 2^3P_0 ($S = 1, L = 1, J = 0$), 2^3P_1 ($S = 1, L = 1, J = 1$), 2^3P_2 ($S = 1, L = 1, J = 2$).

(b)

1. Durch die Auswahlregel $\Delta S = 0$ sind Übergänge zwischen dem Triplet ($S = 1$) und Singulett ($S = 0$) Zuständen verboten. Daher muss man nur für Zustände, die gleiches S besitzen die Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge durchgehen, d.h. $\Delta L = \pm 1$ und $\Delta J = 0, \pm 1$, wobei $J = 0 \rightarrow J = 0$ verboten ist. Damit sind folgende Übergänge zwischen den angeregten Zuständen möglich: $2^1P_1 \rightarrow 2^1S_0$, $2^3P_0 \rightarrow 2^3S_1$, $2^3P_1 \rightarrow 2^3S_1$ und $2^3P_2 \rightarrow 2^3S_1$.

Der Grundzustand des Heliumatoms ist 1^1S_0 . Wegen $\Delta S = 0$ sind also nur elektrische Dipolübergänge aus dem Singulettssystem erlaubt. Da $J = 0 \rightarrow J = 0$ verboten ist, kann nur der Zustand 2^1P_1 einen elektrischen Dipolübergang in den Grundzustand durchführen.

Der 2^3S_1 Zustand ist der energetisch niedrigste Zustand des Tripletsystems. Da dieses nicht über elektrische Dipolübergänge in den Grundzustand zerfallen kann, ist dieser Zustand metastabil.

(c)

Kohlenstoff: $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 2s & 2p & & \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \square \\ \hline \end{array} \Rightarrow S = 1, L = 1, J = 0$

Wie in Aufgabe (a) konstruieren wir zuerst die möglichen Zustände der beiden Elektronen und verwerfen dann die durch das Pauliprinzip verbotenen Zustände. Beide Elektronen haben einen Bahndrehimpuls von $l = 1$, d.h. sie können zu $L = 0, 1, 2$ koppeln. Für den Spin gilt analog zu Aufgabe (a) $S = 0, 1$. Mit $|L - S| \leq J \leq L + S$ ergeben sich folgende Zustände: 2^1S_0 , 2^1P_1 , 2^1D_2 , 2^3S_1 , 2^3P_0 , 2^3P_1 , 2^3P_2 , 2^3D_1 , 2^3D_2 , 2^3D_3 . Nach dem Pauliprinzip muss die Wellenfunktion unter Vertauschung der Elektronen antisymmetrisch sein, d.h. $(-1)^{L+S+1}$ muss -1 ergeben. Dies ist nur für die Zustände: 2^1S_0 , 2^1D_2 , 2^3P_0 , 2^3P_1 und 2^3P_2 gegeben. Der 2^3P_0 ist davon nach obiger Überlegung der Grundzustand und die anderen die möglichen angeregten Zustände.

11.3 Einsteinkoeffizienten

In der Vorlesung wurden die Einsteinkoeffizienten für die Absorption B_{ik} , die stimulierte Emission B_{ki} und die spontane Emission A_{ik} für elektromagnetische Übergänge zwischen den Zuständen k und i eines Atoms mit Energiedifferenz $h\nu$ (wobei i energetisch höher als k liegt) eingeführt.

(a) Angenommen die Atome befinden sich in einem Strahlungsfeld mit der Energiedichte $\bar{W}(\nu)$ und stehen mit diesem im thermodynamischen Gleichgewicht. Dies bedeutet, dass sich die Besetzungszahlen N_k und N_i der Zustände k und i im Mittel nicht ändern, was sich durch die folgende Ratengleichung beschreiben lässt:

$$B_{ik}\bar{W}(\nu)N_k = (B_{ki}\bar{W}(\nu) + A_{ik})N_i. \quad (1)$$

Des Weiteren gilt im thermodynamischen Gleichgewicht für die Besetzungszahlen der Zustände

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{-h\nu/kT}, \quad (2)$$

wobei g_i und g_k das statistische Gewicht der Zustände i und k angeben¹.

Bestimmen Sie mit Hilfe von Gleichung (1) und Gleichung (2) die Energiedichte des Strahlungsfeldes.

(b) Die Energiedichte eines Strahlungsfeldes im thermodynamischen Gleichgewicht ist jedoch bekannt und durch das Plancksche Gesetz gegeben:

$$\bar{W}(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (3)$$

Benutzen Sie Gleichung (3) und das Resultat aus Aufgabe (a), um zu zeigen, dass die Einsteinkoeffizienten paarweise proportional zueinander sind. Geben Sie die zugehörigen Proportionalitätskonstanten an.

(c) In einem Experiment wurde die Lebensdauer der Na-D₁-Linie (Übergang zwischen $3^2P_{3/2}$ nach $3^2S_{1/2}$ mit Wellenlänge 589,6 nm) zu 16,4 ns bestimmt. Bestimmen Sie daraus den Einsteinkoeffizient A_{ik} .

Hinweis: Die zeitliche Entwicklung für die Atome im angeregten Zustand i ist gegeben durch $N(t) = N_0 e^{-A_{ik}t}$, wobei N_0 die Anzahl der angeregten Atome zum Zeitpunkt $t = 0$ ist.

Lösung:

(a)

Aus umstellen von Gleichung (1) ergibt sich:

$$\frac{B_{ik}\bar{W}(\nu)}{B_{ki}\bar{W}(\nu) + A_{ik}} = \frac{N_i}{N_k}. \quad (4)$$

Gleichsetzen von Gleichung (4) mit Gleichung (2) liefert

$$\frac{B_{ik}\bar{W}(\nu)}{B_{ki}\bar{W}(\nu) + A_{ik}} = \frac{g_i}{g_k} e^{-h\nu/kT}. \quad (5)$$

¹Für einen Zustand mit Gesamtdrehimpuls J ist das statistische Gewicht $2J + 1$.

Durch Umformen von Gleichung (5) erhält man:

$$\begin{aligned}
\frac{B_{ik}\bar{W}(\nu)}{B_{ki}\bar{W}(\nu) + A_{ik}} &= \frac{g_i}{g_k} e^{-h\nu/kT} \iff \\
B_{ik}\bar{W}(\nu) &= \frac{g_i}{g_k} e^{-h\nu/kT} (B_{ki}\bar{W}(\nu) + A_{ik}) \iff \\
\left(B_{ik} - \frac{g_i}{g_k} B_{ki} e^{-h\nu/kT} \right) \bar{W}(\nu) &= \frac{g_i}{g_k} e^{-h\nu/kT} A_{ik} \iff \\
\bar{W}(\nu) &= \frac{A_{ik}/B_{ki}}{(g_k/g_i)(B_{ik}/B_{ki})e^{h\nu/kT} - 1}
\end{aligned} \tag{6}$$

(b)

Damit Gleichung (3) für alle Temperaturen stimmt muss gelten:

$$A_{ik}/B_{ki} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}, \tag{7}$$

$$\frac{g_k B_{ik}}{g_i B_{ki}} = 1. \tag{8}$$

Die Proportionalitätskonstante zwischen A_{ik} und B_{ki} ist also durch $\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$ gegeben, zwischen A_{ik} und B_{ik} durch $\frac{g_k}{g_i} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$ und zwischen B_{ki} und B_{ik} durch $\frac{g_k}{g_i}$.

(c)

Die allgemeine Formel für die zeitliche Entwicklung von anfänglich N_0 angeregten Zuständen mit einer Lebensdauer τ ist gegeben durch $N(t) = N_0 e^{-t/\tau}$. Damit folgt, dass $A_{ik} = 1/\tau = 1/(16,4 \text{ ns}) = 6,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ist.