

Übungen zur Atom- und Quantenphysik (SS 2013)

Prof. Dr. G. Münster, Prof. Dr. H. Zacharias

Übungsblatt 12

keine Abgabe

Die folgende Aufgabe dient zu Übungszwecken.

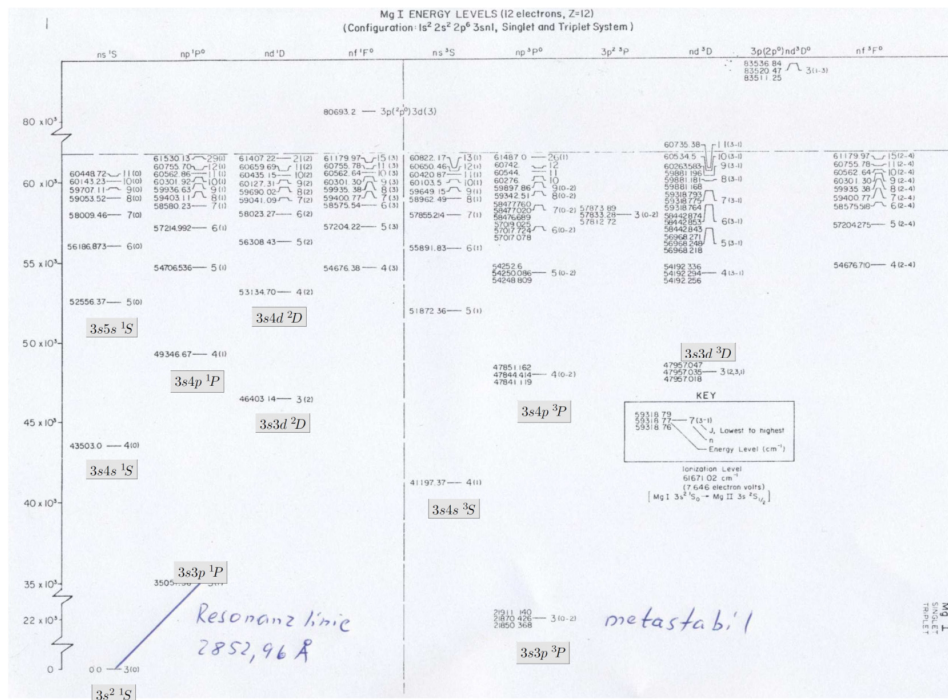
Die entsprechende Lösung befindet sich auf der Rückseite.

Die unten abgebildete Graphik dient zur Veranschaulichung der Lösung.

Aufgabe 48: Dampfampe

In einer Dampfampe befindet sich ein Gas von Atomen, deren elektronischer Grundzustand mit der Konfiguration $\dots 2p^6 3s^2$ beschrieben wird.

- Um welches Element handelt es sich? Warum sind hier nur Anregungen von einem $3s$ -Elektron von Bedeutung? In welchem Modell können diese angeregten Zustände beschrieben werden?
- Nennen Sie die wichtigsten angeregten Orbitalkonfigurationen einschließlich der $n = 4$ -Schale. Welche energetische Reihenfolge erwarten Sie?
- Wie können die Spins in diesen Konfigurationen koppeln? Welche Kopplungszustände sind bei gleicher Orbitalkonfiguration energetisch günstiger?
- Geben Sie die fünf niedrigsten elektronischen Zustände in ihrer energetischen Reihenfolge an. Verzichten Sie dabei darauf, zwischen unterschiedlichen Einstellungen des Gesamtdrehimpulses zu unterscheiden.
- Gibt es metastabile Zustände? Wenn ja, welche?
- Welches ist die „charakteristische Resonanzlinie“?



Lösung zu Aufgabe 48:

- a) Offensichtlich sind die erste ($1s^2$) und die zweite Schale ($2s^2 2p^6$) vollständig gefüllt, so dass es sich um die Konfiguration $[\text{Ne}]3s^2$ mit insgesamt 12 Elektronen handelt. Das Element mit der Ordnungszahl $Z = 12$ ist Magnesium. Die $2p$ -Elektronen gehören zur vollständig gefüllten $n = 2$ -Schale und sind nur mit sehr hohem Energieaufwand anregbar (größer als die Ionisierungsenergie von Neon von etwa 20 eV). Deswegen sind hier nur Anregungen eines $3s$ -Elektrons relevant. Magnesium ist leicht genug, um gut mit der LS -Kopplung bzw. der Russel-Saunders-Kopplung beschrieben zu werden.
- b) In den Schalen mit $n = 3$ und $n = 4$ gibt es die Orbitale $3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d$ und $4f$. Das liefert die Orbitalkonfigurationen $[\text{Ne}]3s3p, [\text{Ne}]3s3d, [\text{Ne}]3s4s, [\text{Ne}]3s4p, [\text{Ne}]3s4d$ und $[\text{Ne}]3s4f$ für angeregte Zustände. Die energetisch günstigste Konfiguration nach $[\text{Ne}]3s^2$ ist $[\text{Ne}]3s3p$, weil sowohl die Hauptquantenzahl als auch die Drehimpulsquantenzahlen minimal sind. Die nächsthöhere Konfiguration ist nicht $[\text{Ne}]3s3d$, sondern $[\text{Ne}]3s4s$, weil $4s$ -Elektronen eine deutlich höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte in Kernnähe vorweisen und dort das nicht-abgeschirmte Kernpotential „sehen“ kann. Dasselbe Argument gilt für $[\text{Ne}]3s4p$ im Vergleich zu $[\text{Ne}]3s4d$, $[\text{Ne}]3s4d$ zu $[\text{Ne}]3s4f$ und $[\text{Ne}]3s5s$ zu $[\text{Ne}]3s4d$. Es folgt die Reihenfolge:

$$[\text{Ne}]3s^2 < [\text{Ne}]3s3p < [\text{Ne}]3s4s < [\text{Ne}]3s4p < [\text{Ne}]3s5s < [\text{Ne}]3s4d < \dots$$

- c) Die ersten beiden Schalen sind vollständig gefüllt und haben daher einen Gesamtspin und Gesamtbahndrehimpuls von Null (1. Hund'sche Regel). Mit den aktiven Elektronen $3s^2$ ist das Spektrum dem von Helium sehr ähnlich. Insbesondere gibt es Singulett- (antiparallele Spins) und Triplettzustände (parallele Spins), zwischen denen es keine optischen Übergänge gibt, so dass sich das Energieschema in zwei getrennte Spektren aufteilt. Im Grundzustand ($[\text{Ne}]3s^2$) ist das $3s$ -Orbital doppelt besetzt, so dass sich die beiden Elektronen wegen des Pauliprinzip in der Spinausrichtung unterscheiden müssen. Die Konfiguration $3s^2$ gibt es deswegen nur im Singulett. Alle weiteren Orbitalkonfigurationen kommen sowohl als Singulett 1L als auch als Triplett 3L mit $L = 0, 1, 2, \dots = S, P, D, \dots$ vor. Die notwendige Antisymmetrisierung liefert für Triplettzustände und die zugehörige symmetrische Spinfunktion eine antisymmetrische Ortsfunktion. Bei Singulettzuständen ist die Situation umgekehrt. Elektronen mit einer antisymmetrischen Ortsfunktion können sich nicht am gleichen Ort aufhalten und kommen sich auch sonst weniger nahe als bei einer symmetrischen Ortsfunktion, so dass bei gleicher Orbitalkonfiguration die Triplettzustände energetisch günstiger sind (2. Hund'sche Regel).
- d) Für die energetische Reihenfolge sind in der Regel die elektronischen Orbitale von größter Bedeutung (Orbitalenergien, Unterschiede von mehreren eV), nachfolgend kommt der Einfluss der Spinkopplung (Austauschenergie, Größenordnung 1 eV). Für die niedrigsten Zustände des Magnesiumatoms bedeutet das:

$$[\text{Ne}]3s^2 \ ^1S < [\text{Ne}]3s3p \ ^3P < [\text{Ne}]3s3p \ ^1P < [\text{Ne}]3s4s \ ^3S < [\text{Ne}]3s4s \ ^1S < \dots$$

Weil der Bahndrehimpuls des $3s$ -Elektrons verschwindet, trägt nur der Bahndrehimpuls des angeregten Elektrons zum Gesamtbahndrehimpuls $L = 0, 1, 2, \dots = S, P, D, \dots$ bei. Das Spektrum ist mit reziproken Wellenlängen λ^{-1} in cm^{-1} angefügt (siehe Vorderseite). Die zugehörigen Energien ergeben sich aus $E = 2\pi n c \lambda^{-1}$. Die Energie von $[\text{Ne}]3s3p \ ^3P$ liegt dabei bei etwa 2,7 eV, der nächsthöhere (Singulett-)Zustand ($[\text{Ne}]3s3p \ ^1P$) liegt bei 4,3 eV.

- e) Weil wegen der Dipolregeln in LS -Kopplung verschiedene Spinzustände nicht koppeln, finden keine Übergänge zwischen Triplett- und Singulettzuständen statt. Damit kann der unterste Triplettzustand $[\text{Ne}]3s3p \ ^3P$ nicht optisch zerfallen und ist metastabil. Erst bei Stößen mit anderen Atomen ist ein Zerfall möglich.
- f) Die charakteristische Resonanzlinie gehört zu dem Übergang geringsten Energieübertrags zum Grundzustand, und das ist hier der Übergang $[\text{Ne}]3s3p \ ^1P \rightarrow [\text{Ne}]3s^2 \ ^1S$. Die zugehörige Quantenenergie ist 4,3 eV, die Wellenlänge beträgt etwa 285 nm. Es handelt sich damit um UV-Strahlung, die aus der Dampfampe austritt. Dieser Übergang ist beim Magnesium besonders scharf, weil es in beiden beteiligten Konfigurationen nur einen $J = 0$ -Zustand gibt, so dass die Linie nicht weiter aufspaltet.