

Physik IV – Atome und Moleküle

Sommer 2002, Prof. Wim de Boer, Universität Karlsruhe

Übungsleiter: Frank Hartmann, Forschungszentrum Karlsruhe,
Tel.: 07247 82 6330; Email: Frank.Hartmann@cern.ch

LÖSUNGEN Übung 11

1. Spektren komplexer Atome

T. Mayer-Kuckuk Kapitel 8.4 Seite 180.

Hier geht es darum, auch in der Vorlesung nicht besprochene Terme anzureisen und zu vervollständigen.

2. Alkaliatome

- (a) Die zwischen dem äusseren Elektron (Leuchtelektron) und Kern befindlichen Elektronen schirmen die Kernladung ab (abh. von r , also der Position des Leuchtelektrons auf seiner Bahn.)
 \rightarrow das effektive Potential ist nicht mehr $\sim \frac{1}{r}$ (verantwortlich für die l -Entartung)
 $\rightarrow l$ -Entartung aufgehoben.
- (b) Vergleich Termschema Alkali- und Wasserstoffatom
 siehe Abbildung 2b

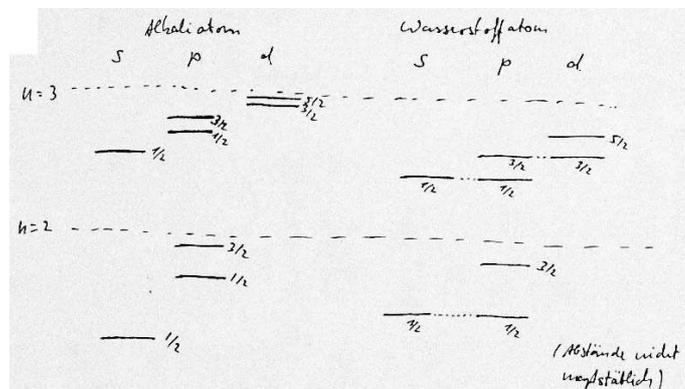


Abbildung 1: Termschema: Alkali- und Wasserstoffatom.

(c) Termschema mit Zeemann-Aufspaltungen

siehe Abbildung 2c

Es handelt sich um einen anomalen Zeemann Effekt, daher wird g_j wie in Aufgabe 1 berechnet.

- (d) $\Delta E = (E_{p_{1/2}} + \frac{2}{3}m_j\mu_B B) - (E_{s_{1/2}} + 2m'_j\mu_B B) = \Delta E_{p_{1/2} \rightarrow s_{1/2}} + \mu_B B (\frac{3}{2}m_j - 2m'_j) = 16960.88 \frac{1}{cm} + 0.404 \frac{1}{cm} (m_j - 3m'_j)$ mit $\frac{2\mu_B B}{3hc} = 0.404 \frac{1}{cm}$ mit $s_{\frac{1}{2}} : g_j = 2; p_{\frac{1}{2}} : g_j = \frac{2}{3}; p_{\frac{3}{2}} : g_j = \frac{4}{3}$ (siehe auch Aufgabe 1)

m_j	-1/2	-1/2	+1/2	+1/2
m'_j	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2
$\Delta E [\frac{1}{cm}]$	+0.404	-0,808	+0,808	-0,404

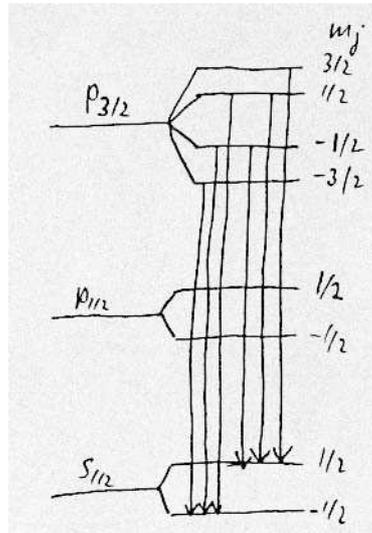


Abbildung 2: Termschema mit Zeemann-Aufspaltungen.

3. Stark Effekt

- (a) Lichtemission von H-Atomen in einem starken E-Feld eines Kondensators. Stark beobachtete die Aufspaltung der Balmer Serie.
- (b)
 - linear: zur Feldstärke proportionale Aufspaltung der Terme mit $l \neq 0$. Tritt aus, wenn l-Entartung durch äusseres Feld und nicht schon durch innere atomare Felder aufgehoben wird: nur bei Wasserstoff, oder Wasserstoffähnlichen Atomen, insb. Rydbergatome
 - quadratisch: zu E^2 proportionale Aufspaltung: $V \sim \alpha E^2$, mit α : Polarisierbarkeit, tritt bei allen anderen Atomen auf (das angelegte E-Feld induziert ein Dipolmoment αE).
- (c) Es werden *sehr hohe* Felder benötigt. (Durchschlaggefahr im Kondensator)
- (d) Elektrisches Feld unterscheidet nicht zwischen m_j und $-m_j$ (Analogie: Wirkung des E-Feldes auf links bzw. rechtsdrehendes Elektron im Zeitmittel dasselbe)
 - $\Rightarrow j+1$ (bei ganzzahligen j) bzw. $j \Rightarrow +\frac{1}{2}$ (bei halbzahligen j) Aufspaltungen.

4. Hund'sche Regeln siehe Haken-Wolf

5. SPDF

Diese Aufgabe liefert im Prinzip Stoff zur Diskussion, d.h. jeder Student der mitdiskutieren kann, verdient die 2 Wertungskreuze, er muss die Aufgabe nicht allein beältigen können. Bitte dies auch beim Ankreuzen mitteilen.

Erklären Sie die energetische Staffelung der s-, p-, d-, f-Zustände und die Unregelmäßigkeiten in der Auffüllung der Elektronenschalen (Übergangsmetalle, Seltene Erden, Aktiniden) mit den Ellipsenbahnen des Bohr-Sommerfeld-

Modells.

Die entscheidende atomphysikalische Größe ist hier die Ionisierungsenergie W_i , d. h. die Abtrennarbeit des losest gebundenen Elektrons. Je kleiner sie ist, desto ausgeprägter wird der Metallcharakter. Mit Erleichterung der Elektronenabgabe steigt die Tendenz zur Kationenbildung und zur Abgabe eines Elektrons an andere Atome oder Radikale, die damit ihre fast abgeschlossene Außenschale auffüllen, besonders an Cl und F sowie OH, das in seiner Elektronenkonfiguration mit F gleichwertig ist. Metalle sind Basenbildner. Auch ohne Elektronen-Akzeptor erfolgt im kondensierten Zustand Elektronenabgabe an das allen Atomen gemeinsame Elektronengas, das die Atome zusammenhält. Diese Bindung ist nicht winkelmäßig starr wie bei der gerichteten Valenzbildung: Metalle sind duktil, und um so spröder, je weniger ausgeprägt der Metallcharakter ist. Das Elektronengas bedingt auch elektrische und Wärmeleitung sowie die Absorption in fast allen Wellenlängen. Für Nichtmetalle gilt genau das Gegenteil: Tendenz zur Elektronenaufnahme (hohe Elektronenaffinität, Elektronegativität), Anionen- und Säurerestbildner, spröde Kristalle, Nichtleiter, durchsichtig oder scharfbegrenzte Absorptionsbereiche.

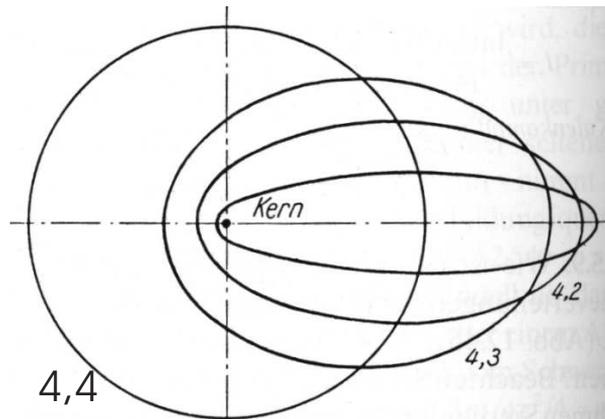
Typische Metalle haben $W_{ION} < 8\text{eV}$, typische Nichtmetalle $W_{ION} > 10\text{eV}$, Elemente mit W_{ION} zwischen 8 und 10 eV nehmen eine Zwischenstellung ein (Be, B, Si, Zn, As, Se, Cd, Sb, Te). Im Periodensystem stehen die Metalle links, die Nichtmetalle rechts. Die Metallzone wird dabei nach unten zu immer breiter: Die zweite Periode hat nur ein typisches Metall (Li), die sechste nur noch ein typisches Nichtmetall (Rn). In jeder Spalte werden daher die Elemente i. allg. nach unten zu immer metallischer.

Gäbe es keine abschirmenden Innenelektronen, dann wäre die Ionisierungsenergie eines Elektrons der n . Schale nach Bohr (und auch nach der strengerer Quantenmechanik) $W_{ION} = W_H Z^2/n^2$ mit $W_H = 13,6\text{ eV}$. Da n viel langsamer wächst als Z , müßte W_{ION} mit wachsendem Z ständig größer werden. Nur beim Übergang zu einer neuen Schale (Edelgas/Alkali) erfolgt ein Sprung abwärts. In jeder Spalte jedenfalls stiege W_{ION} an und nähme der Metallcharakter ab. In Wirklichkeit reduzieren die Innenelektronen Z zu einer effektiven Kernladung Z_{eff} . Jedes Innenelektron 1 schirmt für ein Außenelektron A um so mehr Kernladung ab, je enger sich I und je weniger eng sich A um den Kern schnürt. Die Bohr-Sommerfeld-Bahnen Abb. 5 geben einen ungefähren und die quantenmechanischen Elektronenwolken (Abb.) einen genaueren Begriff von diesen Elektronenkonfigurationen. d- und p-Elektronen haben in Kernnähe nur geringe Dichte, jedes tieferliegende Elektron, besonders wenn es ein s-Elektron ist, schirmt für sie also fast eine volle Kernladung ab (vgl. die Abschirmzahlen).

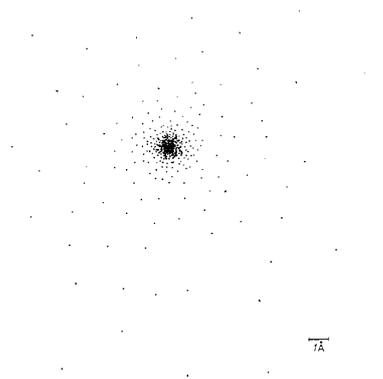
Man addiert nun einfach die Abschirmzahlen der Innenelektronen auf das losest gebundene Außenelektron und zieht die Summe von Z ab. So ergibt sich Z_{eff} . Damit wird $W_{ION} = W_H Z_{eff}^2/n^2$.

Es zeigt sich, dass Z_{eff} nur knapp so schnell zunimmt wie n , so dass W_{ION} langsam abnimmt. Während der Auffüllung einer d-Schale nimmt Z_{eff} nur so langsam zu, dass alle entsprechenden Elemente Metalle bleiben (d-Elektronen sind besonders lockere Gebilde). Dies gilt noch mehr für die f-Schale (Seltene Erden, Aktiniden).

Besonders klein ist W_{ION} , wenn gerade eine neue Schale angelegt wird (Alkalien: Geringer Durchgriff des Kernfeldes durch die kompakten Innenschalen), besonders groß ist es beim Abschluss einer Schale oder kurz vorher (Abschluss einer Schale oder Unterschale bedeutet Elektronenpaarung, d. h. Einbau eines Elektrons zu einem bereits vorhandenen mit gleicher Ladungskonfiguration, das daher das neue besonders stark abschirmt). Mit dem Schalenabschluss ver-

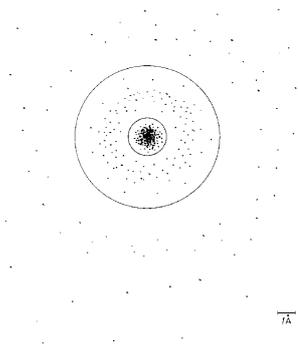


Elektronenbahnen des Wasserstoffatoms mit der Hauptquantenzahl $n = 4$. Die Bahnen sind durch Haupt- und Nebenquantenzahl gekennzeichnet, z.B. 4,1: $n = 4$, $n_\varphi = 1$. Die moderne Quantenmechanik zählt n_φ (heute meist l genannt) anders: $l = 0, 1, \dots, n-1$. Eine Bahn mit $n_\varphi = 0$ wäre zu einem Strich zusammengezogen, der durch den Kern geht, was klassisch undenkbar ist

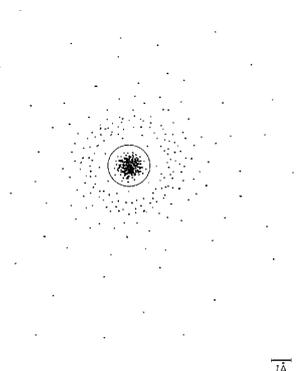


1s-Wellenfunktionen eines wasserstoffähnlichen Atoms

bunden ist eine Abschwächung der Wechselwirkung mit anderen Atomen und daher Absinken der Kondensationstendenz, d. h. des Schmelz- und Siedepunktes: Edelgase, aber auch Hg haben hohen W_{ION} und tiefe T_{schm} und T , Weniger anschaulich-einfach ist die Lage bei den Atomradien. Man bestimmt sie am einfachsten aus der Dichte: $r_{at} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{m}{\rho}}$. Bei Kristallen und Flüssigkeiten ist der Packungsfaktor zu berücksichtigen: Es bleibt etwas "Luft" zwischen den Atomen. Im Kristallgitter kann man Atomabstände (Gitterkonstanten) sehr genau aus der Röntgenbeugung bestimmen. Für isolierte Atome gibt das van der Waals-Kovolumen das vierfache Atomvolumen. Transportphänomene, besonders die innere Reibung, liefern über die mittlere freie Weglänge den Teilchenquerschnitt. Alle diese Methoden liefern etwas verschiedene Werte, teils weil es sich um verschiedene Arten von Wechselwirkung handelt, teils weil überhaupt die Elektronenkonfiguration im isolierten (Gas) und gebundenen (kondensierten) Zustand verschieden ist. Der Bohr-Radius eines Elektrons der n -ten Schale im Feld der effektiven Kernladung Z_{eff} , nämlich $r_B = r_H \frac{n^2}{Z_{eff}}$, mit $r_H = 0,53\text{\AA}$, gibt keine besonders gute Abschätzung: Für die Edelgase ist er zu klein, für alle anderen Atome zu groß. Das ist qualitativ leicht



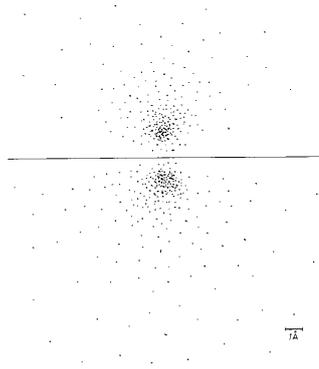
3s-Wellenfunktionen eines wasserstoffähnlichen Atoms



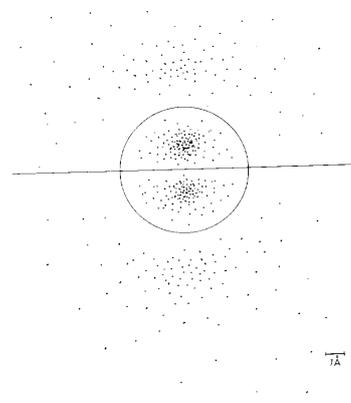
2s-Wellenfunktionen eines wasserstoffähnlichen Atoms

zu verstehen: Die abgeschlossene Edelgasschale erlaubt i.allg. keine Bindung, im flüssigen Edelgas liegen die Atome einfach nebeneinander. Da die quantenmechanischen Elektronenwolken wesentlich über den Bohr-Radius, der ungefähr dem Gebiet größter Ladungsanhäufung entspricht, hinausreichen, findet man einen vergrößerten Atomradius. Alle Atome, die Bindungen miteinander eingehen, kommen einander eben deswegen näher, und zwar aus zwei Gründen: Die quantenmechanischen Elektronenwolken sind etwas enger als der Bohr-Radius angibt (Abb.), und die Bindung bringt eine Neuverteilung der Elektronendichte zwischen den beiden Kernen mit sich. Der Gang der r_{at} ist also grob gesprochen komplementär zu dem von W_{ION} nur daß die Edelgase längst nicht das dem W_{ION} -Maximum entsprechende r_{at} -Minimum bilden, sondern ein viel höheres r_{at} haben. Andere, kleinere Abweichungen von der Regel $r_{at} \approx \frac{n}{\sqrt{W_{ION}}}$ ergeben sich aber jedem Unterschalenabschluss: Großes W_{ION} , aber auch grosses r_{at} infolge verminderter Bindungstendenz. Andererseits sind die Übergangsmetalle in der Mitte oder etwas hinter der Mitte der d -Schalenauffüllung ausgezeichnet durch besonders hohe Kopplung zwischen den Elektronen von Nachbaratomen. Das führt bei den kleinen Atomen (Fe,Ni,Co) zur spontanen Ausrichtung und zum Ferromagnetismus, bei den grossen (W,Ta,Ra,Hf) zu extrem hohen Schmelz- und Siedetemperaturen und bei den ganz grossen (Os,Ir,Pt) zu besonders kleinen r_{at} und damit zu extremen Dichten.

Jeder Streifzug durch das Periodensystem, bewaffnet mit atomphysikalischen Prinzipien, wird ihnen interessante Beobachtungen und Entdeckungen er-

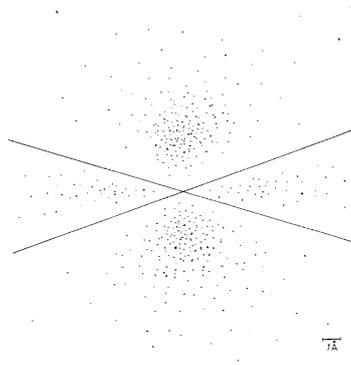


2p-Wellenfunktionen eines wasserstoffähnlichen Atoms

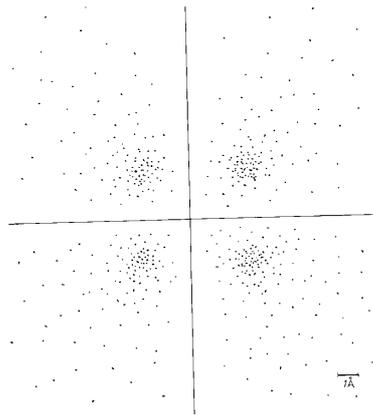


3p-Wellenfunktionen eines wasserstoffähnlichen Atoms

schliessen.



$3d\sigma$ -Wellenfunktionen eines wasserstoffähnlichen Atoms



$3d\pi$ -Wellenfunktionen eines wasserstoffähnlichen Atoms