Blatt 7

Aufgabe 22:

Titan: $[Ar]\ 3d^2\ 4s^2$

a) $4s^2$: abgeschlossene Schale $\Rightarrow L=0$; $S=0$
$\Rightarrow$ kein Beitrag

$3d^2$: 2 äquivalente Elektronen
nach Pauli-Prinzip müssen mindestens eine Quantenzahl n, l, m_l, m_s unterschiedlich sein

$l_1 = 2$; $s_1 = \frac{1}{2}$
$l_2 = 2$; $s_1 = \frac{1}{2}$

Russel-Saunders: $L = 4, 3, 2, 1, 0$; $S = 1, 0$

[Bemerkung: Die folgende Lösung ist keine zwingende Ordnung, sondern eine Art kombinatorisches „Abzählspiel".]

m_{l_1}	m_{l_2}	m_{s_1}	m_{s_2}	M_L	M_S				
+2	+2	Pauli: $+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	4	0				
	+1	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	3	0	0, ±1			
	0	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	2	0	0, ±1			
	−1	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	1	0	0, ±1			
	−2	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	0	0	0, ±1			
+1	+1	Pauli: $+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	2			0		
	0	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	1			0	0, ±1	
	−1	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	0			0	0, ±1	
	−2	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	−1	0			0, ±1	
0	0	Pauli: $+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0					0
	−1	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	−1		0, ±1	0		
	−2	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	−2	0	0, ±1			
−1	−1	Pauli: $+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	−2			0		
	−2	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	−3	0	0, ±1			
−2	−2	Pauli $+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	−4	0				
					$^1G_4$	$^3F_{4,3,2}$	$^1D_2$	$^3P_{2,1,0}$	$^1S_0$
			Komponente		9	21	5	9	1

b) Grundzustand finden mit Hilfe der Hund'schen Regeln

I.) $4s^2$ fällt weg (volle Schale $L=0$; $S=0$)

II.) Gesamtspin S maximieren: $S=1$

III.) Gesamtbahndrehimpuls L maximieren (Pauli beachten!): $L=3$

IV.) d^2: weniger als halb gefüllte Schale $\Rightarrow J = L - S = 2$

$\Rightarrow$ Grundzustand $^3F_2$ (Multiplizität: $3 = 2\cdot S + 1$)

c) $3d^1\,4s^1\,d^1\,5s^1$: alle Elektronen inäquivalent

$l_1 = 2 \;, l_2 = 0 \;, l_3 = 2 \;, l_4 = 0$

$L = l_1 + l_3, \ldots, l_1 - l_3$

$L = 4, 3, 2, 1, 0$

G F D P S

4 Elektronen mit $s = \frac{1}{2}$

$S = 2, 1, 0 \rightsquigarrow$ Multiplizität $(2S+1)$: 5, 3, 1

mögliche Terme:

$L = 0$:	${}^1S_0$	${}^3S_1$	${}^5S_2$
$L = 1$:	${}^1P_1$	${}^3P_{2,1,0}$	${}^5P_{3,2,1}$
$L = 2$:	${}^1D_2$	${}^3D_{3,2,1}$	${}^5D_{4,3,2,1,0}$
$L = 3$:	${}^1F_3$	${}^3F_{4,3,2}$	${}^5F_{5,4,3,2,1}$
$L = 4$:	${}^1G_4$	${}^3G_{5,4,3}$	${}^5G_{6,5,4,3,2}$

Multiplizität nicht voll entwickelt

Aufgabe 23:

a) orthogonal:

Es gilt für $\iint Y^*_{l,m}(u,\varphi)\, Y_{l',m'}(u,\varphi)\, du\, d\varphi = \delta_{l,l'}\,\delta_{m,m'}$

d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$:

$$\iint Y^*_{2,0} \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,-2} + Y_{2,2})\, du\, d\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} \iint [Y^*_{2,0} Y_{2,-2} + Y^*_{2,0} Y_{2,2}]\, du\, d\varphi$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\delta_{2,2} \cdot \underbrace{\delta_{0,-2}}_{=0} + \delta_{2,2} \underbrace{\delta_{0,2}}_{=0}] = 0$$

$d_{x^2-y^2}$ und d_{xy}: $\iint \frac{1}{\sqrt{2}} (Y^*_{2,-2} + Y^*_{2,2}) \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{2,-2} - Y_{2,2})\, du\, d\varphi$

$$= \iint \frac{i}{2} (Y^*_{2,-2} Y_{2,-2} - Y^*_{2,2} Y_{2,2})\, du\, d\varphi$$

$$= \frac{i}{2} [\delta_{2,2} \cdot \delta_{-2,-2} - \delta_{2,2} \cdot \delta_{2,2}] = 0$$

u.s.w. ....

normiert: $\iint Y^*_{2,0} Y_{2,0}\, du\, d\varphi = 1$

$$\iint \frac{1}{\sqrt{2}} (Y^*_{2,-2} + Y^*_{2,2}) \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,-2} + Y_{2,2})\, du\, d\varphi$$

$$= \frac{1}{2} \iint [Y^*_{2,-2} Y_{2,-2} + Y^*_{2,-2} Y_{2,2} + Y^*_{2,2} Y_{2,-2} + Y^*_{2,2} Y_{2,2}]\, du\, d\varphi$$

$$= \frac{1}{2} [1 + 0 + 0 + 1] = 1$$

$$\iint -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y^*_{2,-1} - Y^*_{2,1}) \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{2,-1} - Y_{2,1})\, du\, d\varphi$$

$$= \frac{1}{2} \iint (Y^*_{2,-1} Y_{2,-1} - Y^*_{2,-1} Y_{2,1} - Y^*_{2,1} + Y^*_{2,1} Y_{2,1})\, du\, d\varphi$$

$$= \frac{1}{2} [1 - 0 - 0 + 1] = 1$$

u.s.w. ....

⑤

b) $\vec{L}^2 Y_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}$

$\underline{d_{z^2}}$: $\langle \vec{L}^2 \rangle = \iint Y_{2,0}^* \vec{L}^2 Y_{2,0}\, du\, d\varphi = 2\cdot 3\, \hbar^2 \underbrace{\iint Y_{2,0}^* Y_{2,0}\, du\, d\varphi}_{=1}$

$= 2\cdot 3\, \hbar^2$

$\underline{d_{x^2-y^2}}$: $\langle \vec{L}^2 \rangle = \iint \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,-2}^* + Y_{2,2}^*) \vec{L}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,-2} + Y_{2,2})\, du\, d\varphi$

$= \frac{1}{2}\cdot 2\cdot 3\cdot \hbar^2 \left[1+0+0+1\right] = 2\cdot 3\cdot \hbar^2$

$\underline{d_{zy}}$: $\langle \vec{L}^2 \rangle = \iint -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{2,-1}^* - Y_{2,1}^*) \frac{i}{\sqrt{2}} \vec{L}^2 (Y_{2,-1} - Y_{2,1})\, du\, d\varphi$

$= \frac{1}{2}\cdot 2\cdot 3\, \hbar^2\, (1+1) = 2\cdot 3\cdot \hbar^2$

u.s.w. ....

$\underline{d_{z^2}}$: $\langle L_z \rangle = \iint Y_{2,0}^* \underbrace{L_z Y_{2,0}}_{=0}\, du\, d\varphi = 0$

$\underline{d_{x^2-y^2}}$: $\langle L_z \rangle = \iint \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,-2}^* + Y_{2,2}^*) L_z \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2,-2} + Y_{2,2})\, du\, d\varphi$

$= \frac{1}{2} \iint (Y_{2,-2}^* + Y_{2,2}^*)(-2\hbar\, Y_{2,-2} + 2\hbar\, Y_{2,2})\, du\, d\varphi$

$= \frac{1}{2}(-2\hbar + 2\hbar) = 0$

$\underline{d_{zy}}$: $\langle L_z \rangle = \iint \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{2,1}^* - Y_{2,-1}) \frac{i}{\sqrt{2}} (-\hbar\, Y_{2,-1} - \hbar\, Y_{2,1})\, du\, d\varphi$

$= -\frac{1}{2}\hbar\, (1-1) = 0$

u.s.w. ...

c) mit $Y_{l,m}(\theta,\varphi) = A_{l,m} P_l^{|m|}(\cos\theta)\, e^{im\varphi}$

$$\Rightarrow Y_{l,m}(\theta,\varphi+\alpha) = A_{l,m} P_l^{|m|}(\cos\theta)\, e^{im(\varphi+\alpha)}$$
$$= Y_{l,m}(\theta,\varphi)\, e^{im\alpha}$$

$$d_{x^2-y^2}: \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{2,-2}(\theta,\varphi) + Y_{2,2}(\theta,\varphi)\right)$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{2,-2}(\theta,\varphi'-\tfrac{\pi}{4}) + Y_{2,2}(\theta,\varphi'-\tfrac{\pi}{4})\right)$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{2,-2}(\theta,\varphi)\underbrace{e^{i\frac{\pi}{2}}}_{=i} + Y_{2,2}(\theta,\varphi)\underbrace{e^{-i\frac{\pi}{2}}}_{=-i}\right)$$
$$= \frac{i}{\sqrt{2}}\left(Y_{2,-2} - Y_{2,2}\right) \mathrel{\hat{=}} d_{xy}$$

d) Bezeichnung nach Winkelabhängigkeit:

$$\frac{x}{r} = \sin\theta\cos\varphi \quad ; \quad \frac{y}{r} = \sin\theta\sin\varphi \quad ; \quad \frac{z}{r} = \cos\theta$$

$$\Rightarrow p_z \sim \cos\theta \quad ; \quad p_y \sim \sin\theta\sin\varphi \quad ; \quad p_x \sim \sin\theta\cos\varphi$$

mit
$$Y_{1,0} \sim \cos\theta$$
$$Y_{1,1} \sim \sin\theta\, e^{i\varphi}$$
$$Y_{1,-1} \sim \sin\theta\, e^{-i\varphi}$$

und
$$\frac{1}{2i}\left(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}\right) = \sin\varphi$$
$$\frac{1}{2}\left(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}\right) = \cos\varphi$$

folgt:
$$p_z = Y_{1,0}$$
$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}\left(Y_{1,1} - Y_{1,-1}\right) \sim \frac{i}{\sqrt{2}}\sin\theta\left(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}\right) \sim \sin\theta\sin\varphi$$
$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{1,1} + Y_{1,-1}\right) \sim \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta\left(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}\right) \sim \sin\theta\cos\varphi$$

Aufgabe 24:

Neodym: $[X_e]\ 4f^4 6s^2$

Nd^{3+} : $[X_e]\ 4f^3$ $f = l = 3$, maximal $14 e^-$

S maximieren $S = \frac{3}{2}$

L maximieren $L = 3+2+1 = 6$

$J = L - S = \frac{9}{2}$

da weniger als halb gefüllt

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} = 0{,}7273$$

Erbium : $[X_e]\ 4f^{12} 6s^2$

Er^{3+}: $[X_e]\ 4f^{11}$

$S = \frac{3}{2}$

$L = 6$

$J = L + S = \frac{15}{2}$

mehr als halbgefüllt

$\Rightarrow g = 1{,}20$