Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Lösungen zum Übungsblatt 13
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2012/13 Prof. E. Bartsch

13.1 L Ein Elektron rotiert um ein Zentrum und hat einen Drehimpuls, der durch $\ell = 1$ gegeben wird. Berechnen Sie den Betrag des Drehimpulses und die Komponente des Drehimpulses in der z-Achse.

Lösung:

Der Betrag des Drehimpulses ist gegeben durch

$$\left|\vec{\ell}\right| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \cdot \hbar$$

mit $\ell = 1$ ergibt sich:

$$\left|\vec{\ell}\right| = \sqrt{2} \cdot \hbar \approx 1.4 \cdot 10^{-34}\ \text{Js}$$

Der Wert der z-Komponente des Drehimpulses ist gegeben durch

$$\ell_z = m_\ell \hbar .$$

Da $|m_\ell| \le \ell$ ist, kann m im Fall $\ell = 1$ die folgenden Werte annehmen m_ℓ = -1,0,1. Es ergibt sich:

$$\ell_z = 0 \text{ und } \ell_z = \pm\hbar = \pm 1 \cdot 10^{-34}\ \text{Js}$$

13.2 L Im Vektormodell des Drehimpulses wird ein Zustand mit den Quantenzahlen ℓ und m_ℓ (oder s und m_s) durch einen Vektor mit der Länge $\sqrt{\ell(\ell+1)}$ und der z–Komponente m_ℓ dargestellt. Zeichnen Sie Diagramme für den Zustand eines Elektrons mit

a) s = $\frac{1}{2}$, m_s = $\frac{1}{2}$;
b) $\ell = 1$, $m_\ell = 1$;
c) $\ell = 2$, $m_\ell = 0$.

Lösung:

a) Der Betrag des Spins ist:

$$\left|\vec{s}\right| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar$$

mit $s = \frac{1}{2}$ ergibt sich

$$|\vec{s}| = \sqrt{\frac{3}{4}} \cdot \hbar = 0.866\,\hbar$$

Die z-Komponente des Spins ist

$$\begin{aligned} s_z &= m_s\,\hbar, \qquad m_s = \tfrac{1}{2} \\ &= 0.5\,\hbar \end{aligned}$$

Zur Vereinfachung der graphischen Darstellung tragen wir die Größen in Einheiten von $\hbar$ auf, d. h. wir bilden

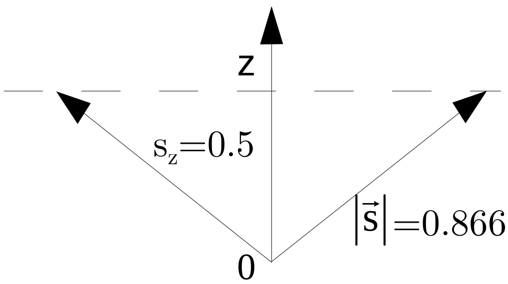
$$\frac{|\vec{s}|}{\hbar} = 0.866 \;\text{ und }\; \frac{s_z}{\hbar} = 0.5$$

Wir wählen z-Richtung nach oben, tragen von einem beliebigen Nullpunkt aus

$\frac{s_z}{\hbar} = 0.5 = 2\,\text{cm}$ auf.

Der Vektor $\vec{s}$ beginnt am gleichen Nullpunkt und hat die Länge

$$\frac{|\vec{s}|}{\hbar} = 0.866 = 3.464\ \text{cm.}$$



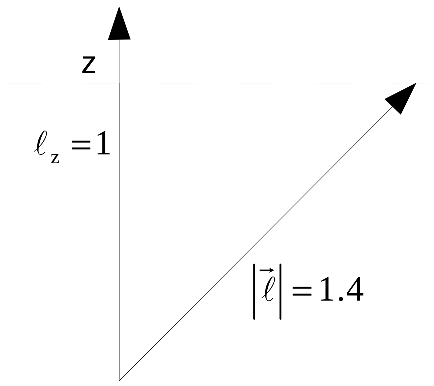
s_z ist die Projektion von $\vec{S}$ auf die z-Richtung. Wir errichten Senkrechte auf der z-Achse am Punkt 0.5 und ziehen einen Kreis um Nullpunkt mit Radius 3.464 cm, Schnittpunkte mit der Senkrechten auf der z-Achse sind Endpunkte des Vektors.

b)

$$|\vec{\ell}| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \cdot \hbar, \qquad \ell = 1$$

$$= \sqrt{2} \cdot \hbar \;\rightarrow\; \frac{|\vec{\ell}|}{\hbar} = \sqrt{2} = 1.41 \mathrel{\hat{=}} 5.6\,\text{cm}$$

$$\ell_z = m_\ell \hbar = \hbar \;\rightarrow\; \frac{\ell_z}{\hbar} = 1 \mathrel{\hat{=}} 4\,\text{cm}$$



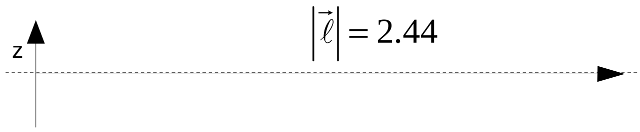
Konstruktion wie in a)

c)

$$|\vec{\ell}| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \cdot \hbar, \qquad \ell = 2$$

$$= \sqrt{6} \cdot \hbar \quad \rightarrow \quad \frac{|\vec{\ell}|}{\hbar} = \sqrt{6} = 2.44 \mathrel{\hat{=}} 9.76\,\text{cm}$$

$$\ell_z = m_\ell \hbar \qquad = 0$$



Konstruktion wie in a)

13.3 L Kalium zeigt eine violette Flammenfärbung. Verantwortlich dafür ist der Übergang des angeregten Elektrons vom 4p- in den 4s-Zustand.

a) Wie groß sind für dieses angeregte Elektron die Beträge des Spins $|\vec{s}|$, des Bahndrehimpulses $|\vec{\ell}|$ und der möglichen Gesamtdrehimpulse $|\vec{j}|$?

b) Geben Sie die möglichen Termsymbole des Atoms für den angegebenen Zustand an.

c) Skizzieren Sie die vektorielle Zusammensetzung des Bahndrehimpulses und des Spins zu den möglichen Gesamtdrehimpulsen für den angeregten Zustand.

d) Geben Sie die Termsymbole des angeregten Zustands und des Grundzustands nach Emission des Elektrons an.

Lösung:

a) Das Elektron ist im Zustand 4p, d.h. $\ell = 1, \quad s = \frac{1}{2}$. Damit ergibt sich:

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\,\hbar$$

$$|\vec{\ell}| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \cdot \hbar = \sqrt{2}\,\hbar$$

$$|\vec{j}| = \sqrt{j(j+1)} \cdot \hbar$$

Mit $j = \ell + s\ ,\ \ell + s - 1\ ,\ ...|\ell - s|$ ergibt sich $j = \frac{3}{2}\ ,\ \frac{1}{2}$

$$|\vec{j}_1| = \sqrt{\frac{3}{4}} \cdot \hbar$$

$$|\vec{j}_2| = \sqrt{\frac{15}{4}} \cdot \hbar$$

b) Die beiden inneren Elektronen bilden eine abgeschlossene Schale und tragen daher nicht zum Gesamtdrehimpuls und zum Gesamtspin bei. Für das Atom gilt dann

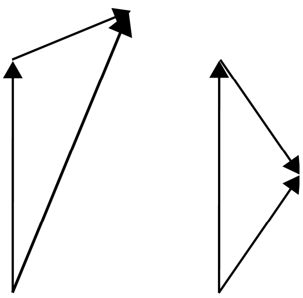
$$L = \ell = 1 \qquad S = s = \frac{1}{2} \qquad J = j = \frac{1}{2}\ ,\ \frac{3}{2}$$

c)

Die Termsymbole lauten:

Multiplizität:	$M = 2\,S + 1 = 2$
Bahndrehimpuls:	$L = 1 \rightarrow P$
Gesamtdrehimpuls:	$J = \frac{1}{2}\ ,\ \frac{3}{2}$
Symbol:	${}^2P_{1/2}, \qquad {}^2P_{3/2}$

Skizze: Wir geben dem Vektor $\vec{L}$ eine willkürliche Richtung. Die Länge (Betrag) in Einheiten von $\hbar$ ist $\sqrt{2} \approx 1.4\,\mathrm{cm}$. Kreis am Anfang von L mit Radius des Betrages von $\vec{J}$, d. h. $J = \sqrt{\frac{15}{4}} = 1.93\mathrm{cm}$ (bzw. $J = \sqrt{\frac{3}{4}} = 0.86\,\mathrm{cm}$). Kreis am Ende von L mit Radius des Betrages von $\vec{S} = \sqrt{\frac{3}{4}} = 0.86\,\mathrm{cm}$.



d) Für den angeregten Zustand gilt:

$$\ell = 1, \qquad s = \frac{1}{2}, \qquad j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

Die möglichen Termsymbole sind daher: ${}^2P_{3/2}, \qquad {}^2P_{1/2}$

Für den Grundzustand gilt:

$\ell = 0, \qquad s = \frac{1}{2}, \qquad j = \frac{1}{2}$

Und das Termsymbol ist demnach: ${}^2S_{1/2}$

13.4 L Zeichnen Sie das Energietermschema für Mehrelektronenatome bis zum Zustand mit der Hauptquantenzahl n = 5. Geben Sie die Quantenzahlen für die einzelnen Terme an.

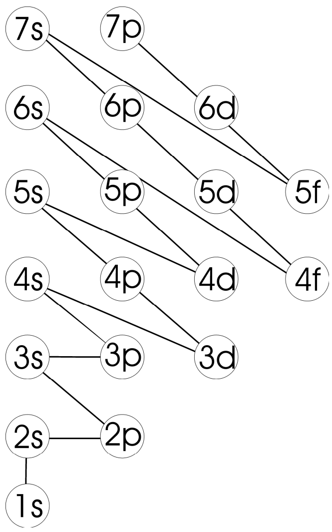
a) Zeichnen Sie die Elektronenbesetzung für Molybdän (Z=42) ein.

b) Wie groß sind der Betrag des Gesamtbahndrehimpulses und der Betrag des Gesamtspins?

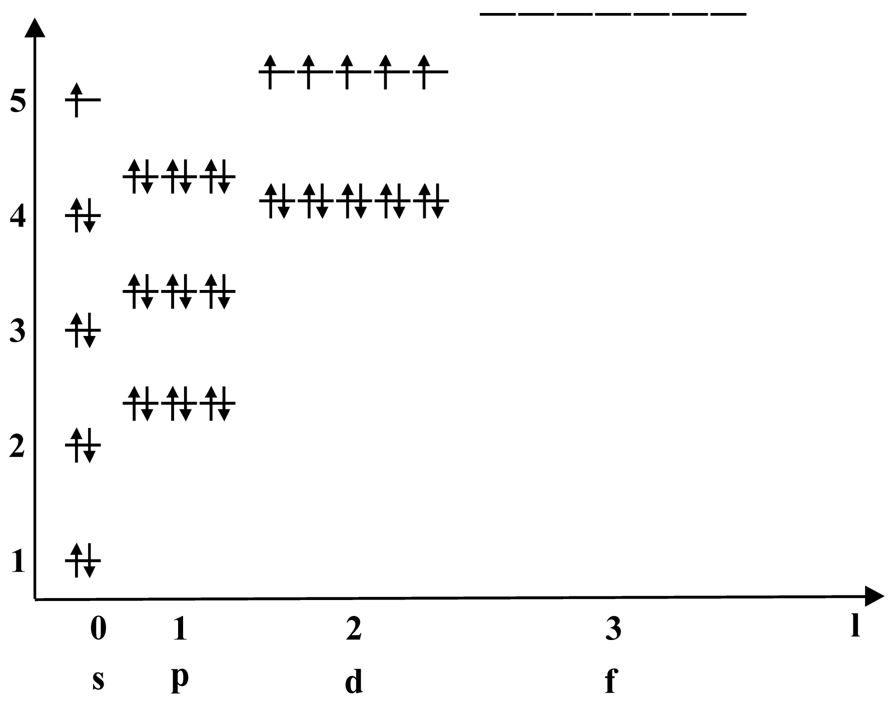
c) Wie lautet das Termsymbol des Grundzustandes?

Lösung:

Normalerweise erfolg die Besetzung der Orbitale nach dem gezeigten Schema. Nachdem das 5s-Orbital mit 2 Elektronen besetzt ist, werden die 4d-Orbitale nacheinander mit Elektronen gefüllt. Dabei gilt das Pauli-Prinzip genau wie die Hund'schen Regeln.
Bei einigen Elementen allerdings wird das s-Orbital nur mit einem Elektron besetzt. Das passiert dann, wenn so die d-Schale halb oder voll gefüllt ist. Genau das ist bei Molybdän der Fall.



Demnach sieht die Besetzung für Molybdän folgendermaßen aus:



Das 5s-Orbital ist mit einem Elektron besetzt und die 4d-Orbitale zur Hälfte gefüllt.

Der maximale Wert von M_L ist:

$$M_L = \sum m_l = 0 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 0 \qquad \rightarrow \qquad L = 0$$

$$|\vec{L}| = \sqrt{0}\hbar = 0$$

$$M_s = \sum m_s = \frac{6}{2} \qquad \rightarrow \qquad S = 3$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

$$= \sqrt{3(3+1)}\hbar$$

$$= \sqrt{12}\hbar = 3.46 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{Js}$$

Das Termsymbol sieht folgendermaßen aus:

Mit S=3 ergibt sich eine Multiplizität von M = 2S+1 = 7

Nach der Clebsch-Gordon-Reihe resultieren die folgenden Werte für J:

$$J = L + S, ..., |L - S|$$

$$L + S = 3 = |L - S|$$

Somit erhalten wir das Termsymbol für den Grundzustand $^7S_3$