

12 Übungsblatt zur Experimentalphysik III

12.1 Mehr-Elektronen-Systeme und ihre Wellenfunktionen

(a)

Für eine Orts-Wellenfunktion für drei Teilchen folgt:

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \begin{vmatrix} \psi_A(\vec{r}_1) & \psi_B(\vec{r}_1) & \psi_C(\vec{r}_1) \\ \psi_A(\vec{r}_2) & \psi_B(\vec{r}_2) & \psi_C(\vec{r}_2) \\ \psi_A(\vec{r}_3) & \psi_B(\vec{r}_3) & \psi_C(\vec{r}_3) \end{vmatrix}$$

Wenn wir die *Slater-Determinante* ausrechnen, erhalten wir:

$$\begin{aligned} \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &= \psi_A(\vec{r}_1) \psi_B(\vec{r}_2) \psi_C(\vec{r}_3) + \psi_B(\vec{r}_1) \psi_C(\vec{r}_2) \psi_A(\vec{r}_3) + \psi_C(\vec{r}_1) \psi_A(\vec{r}_2) \psi_B(\vec{r}_3) \\ &\quad - \psi_A(\vec{r}_3) \psi_B(\vec{r}_2) \psi_C(\vec{r}_1) - \psi_B(\vec{r}_3) \psi_C(\vec{r}_2) \psi_A(\vec{r}_1) - \psi_C(\vec{r}_3) \psi_A(\vec{r}_2) \psi_B(\vec{r}_1) \end{aligned}$$

Anti-Symmetrie bedeutet in diesem Fall:

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \Psi_A(\vec{r}_3, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_A(\vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_1) = -\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_3, \vec{r}_2) = -\Psi_A(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_3) = -\Psi_A(\vec{r}_3, \vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

Dies können wir überprüfen, indem wir die *Slater-Determinante* ausrechnen, wir tun dies für den Fall $-\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_3, \vec{r}_2)$, nachdem wir dies für den Fall $\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ oben bereits getan haben:

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_3, \vec{r}_2) = \begin{vmatrix} \psi_A(\vec{r}_1) & \psi_B(\vec{r}_1) & \psi_C(\vec{r}_1) \\ \psi_A(\vec{r}_3) & \psi_B(\vec{r}_3) & \psi_C(\vec{r}_3) \\ \psi_A(\vec{r}_2) & \psi_B(\vec{r}_2) & \psi_C(\vec{r}_2) \end{vmatrix}$$

Dies liefert also:

$$\begin{aligned} \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_3, \vec{r}_2) &= \psi_A(\vec{r}_1) \psi_B(\vec{r}_3) \psi_C(\vec{r}_2) + \psi_B(\vec{r}_1) \psi_C(\vec{r}_3) \psi_A(\vec{r}_2) + \psi_C(\vec{r}_1) \psi_A(\vec{r}_3) \psi_B(\vec{r}_2) \\ &\quad - \psi_A(\vec{r}_2) \psi_B(\vec{r}_3) \psi_C(\vec{r}_1) - \psi_B(\vec{r}_2) \psi_C(\vec{r}_3) \psi_A(\vec{r}_1) - \psi_C(\vec{r}_2) \psi_A(\vec{r}_3) \psi_B(\vec{r}_1) \end{aligned}$$

Dies können wir jetzt umordnen, damit man sofort die Struktur erkennen kann:

$$\begin{aligned} \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_3, \vec{r}_2) &= -\psi_A(\vec{r}_1) \psi_B(\vec{r}_2) \psi_C(\vec{r}_3) - \psi_B(\vec{r}_1) \psi_C(\vec{r}_2) \psi_A(\vec{r}_3) - \psi_C(\vec{r}_1) \psi_A(\vec{r}_2) \psi_B(\vec{r}_3) \\ &\quad + \psi_A(\vec{r}_3) \psi_B(\vec{r}_2) \psi_C(\vec{r}_1) + \psi_B(\vec{r}_3) \psi_C(\vec{r}_2) \psi_A(\vec{r}_1) + \psi_C(\vec{r}_3) \psi_A(\vec{r}_2) \psi_B(\vec{r}_1) \end{aligned}$$

Wie man nun sofort durch betrachten des Ergebnisses sieht, gilt:

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = -\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_3, \vec{r}_2).$$

Da die Vertauschungen gleichberechtigt sind, ist es nicht nötig die anderen Möglichkeiten zu zeigen, da wir eine Determinante betrachten.

(b)

Es ist zu zeigen, dass aus den Spin-Wellenfunktionen α und β keine antisymmetrische 3-Teilchen-Spinfunktion konstruiert werden kann.

Wir betrachten zuerst den Fall für 2 Teilchen:

$$\chi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \alpha(1) & \beta(1) \\ \alpha(2) & \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Hieraus erhalten wir also die antisymmetrische Linearkombination für das 2 Teilchen-Problem.

Unser Ziel ist es, eine Slater-Determinante aufzustellen und durch das Verschwinden dieser festzustellen, dass es keine antisymmetrische 3-Teilchen-Spinfunktion geben kann.

Wir wählen den Ansatz:

$$\chi_A(1, 2, 3) = \begin{vmatrix} \alpha(1) & \beta(1) & \gamma(1) \\ \alpha(2) & \beta(2) & \gamma(2) \\ \alpha(3) & \beta(3) & \gamma(3) \end{vmatrix},$$

mit $\gamma(n) = x\alpha(n) + y\beta(n)$, somit folgt:

$$\begin{aligned} \chi_A(1, 2, 3) &= \alpha(1)\beta(2)(x\alpha(3) + y\beta(3)) + \beta(1)(x\alpha(2) + y\beta(2))\alpha(3) + \\ &+ (x\alpha(1) + y\beta(1))\alpha(2)\beta(3) - \alpha(3)\beta(2)(x\alpha(1) + y\beta(1)) + \\ &- \beta(3)(x\alpha(2) + y\beta(2))\alpha(1) - (x\alpha(3) + y\beta(3))\alpha(2)\beta(1). \end{aligned}$$

Dies können wir umschreiben zu:

$$\begin{aligned} \chi_A(1, 2, 3) &= x\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + y\alpha(1)\beta(2)\beta(3) + \\ &+ x\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + y\beta(1)\beta(2)\alpha(3) + \\ &+ x\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + y\beta(1)\alpha(2)\beta(3) + \\ &- x\alpha(3)\beta(2)\alpha(1) - y\alpha(3)\beta(2)\beta(1) + \\ &- x\beta(3)\alpha(2)\alpha(1) - y\beta(3)\beta(2)\alpha(1) + \\ &- x\alpha(3)\alpha(2)\beta(1) - y\beta(3)\alpha(2)\beta(1). \end{aligned}$$

Wir können geschickt umstellen und erhalten:

$$\begin{aligned} \chi_A(1, 2, 3) &= \underbrace{x\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - x\alpha(3)\beta(2)\alpha(1)}_{=0} + \\ &+ \underbrace{x\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) - x\alpha(3)\alpha(2)\beta(1)}_{=0} + \\ &+ \underbrace{x\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - x\beta(3)\alpha(2)\alpha(1)}_{=0} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \underbrace{y\beta(1)\beta(2)\alpha(3) - y\alpha(3)\beta(2)\beta(1)}_{=0} + \\
& + \underbrace{y\alpha(1)\beta(2)\beta(3) - y\beta(3)\beta(2)\alpha(1)}_{=0} + \\
& + y\beta(1)\alpha(2)\beta(3) - y\beta(3)\alpha(2)\beta(1) \\
& = 0.
\end{aligned}$$

Die Slater-Determinante verschwindet, d.h. es gibt keine antisymmetrische 3-Teilchen-Spinfunktion, die sich aus den Spin-Wellenfunktionen α und β konstruieren lassen könnte.

12.2 Elemente mit Triplett-Grundzustand der ersten vier Perioden des PSE

Elemente im Triplett-Grundzustand:

ns^2p^2 : *C, Si, Ge* mit $s: [\uparrow\downarrow]$ $p: [\uparrow] [\uparrow] []$, somit resultiert Spin 1 \rightarrow Triplett

ns^2p^4 : *O, S, Se* mit $s: [\uparrow\downarrow]$ $p: [\uparrow\downarrow] [\uparrow] [\uparrow]$, somit resultiert Spin 1 \rightarrow Triplett

$4s^2d^2$: *Ti* mit $s: [\uparrow\downarrow]$ $d: [\uparrow] [\uparrow] [] []$, somit resultiert Spin 1 \rightarrow Triplett

$4s^2d^8$: *Ni* mit $s: [\uparrow\downarrow]$ $d: [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow] [\uparrow]$, somit resultiert Spin 1 \rightarrow Triplett

12.3 Morse-Potential

Das Morse-Potential besitzt die analytische Form:

$$V(x) = D_0 \left[1 - e^{(-\beta x)} \right]^2 - D_0,$$

wobei D_0 und β Parameter sind, die die Tiefe und die Steilheit des Potentialtopfes beschreiben. Die Koordinate x ist relativ zum Gleichgewichtsabstand des Moleküles gegeben.

Wir betrachten das Molekül *HCl*, welches durch das Morse-Potential gut beschreiben werden kann, wobei für die Potentialparameter die experimentell ermittelten Werte $D_0 = 5.33 \text{ eV}$ und $\beta = 1.713722 \cdot 10^{10} \frac{1}{m}$ gelten.

(a)

Zu bestimmen sind die Energien der drei niedrigsten Zustände:

$$E_0 = -5.1 \text{ eV}$$

$$E_1 = -4.8 \text{ eV}$$

$$E_2 = 4.4 \text{ eV}$$

(b)

Für die Quantenzahl des höchsten gebundenen Zustandes erhalten wir $n = 26$.

12.4 Ionisationsenergie der Atome in Abhängigkeit der Kernladungszahl Z

Wir betrachten die Ionisationsenergien in Abhängigkeit der Kernladungszahl Z in der zweiten und dritten Periode des PSE. Wir betrachten hierzu die Elektronenkonfiguration der zweiten Periode, es gilt:

<i>Li</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow]$
<i>Be</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow]$
<i>B</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow] \square \square$
<i>C</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow] [\uparrow] \square$
<i>N</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow] [\uparrow] [\uparrow]$
<i>O</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow\downarrow] [\uparrow] [\uparrow]$
<i>F</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow]$
<i>Ne</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow]$

Hierbei sind sofort einige Regeln zu erkennen, wenn wir die Elektronenkonfiguration und die Kernladungszahl vergleichen mit den Ionisationsenergien. Es ist klar zu erkennen, dass die Elektronenkonfiguration das Ionisationsenergie Diagramm dominiert, während die Kernladungszahl eher eine untergeordnete Rolle spielt, jedoch auf Grund der höheren Elektronenzahl eine leichte Abnahme der Ionisationsenergie entsteht. Dies ist damit zu begründen, dass das Valenzelektron nicht mehr die volle Kernladung "sehen" kann, da nach dem Moseley Gesetz die Elektronen auf den inneren Schalen Ladungen des Kerns "abschirmen". Somit ist das Valenzelektron schwächer gebunden, da weniger Anziehungskraft auf dieses wirkt. Betrachten wir nun die Elektronenkonfiguration, so fällt auf, dass voll- bzw. halbbesetzte Schalen besonders stabil sind. Dies kann man durch ein Symmetrieargument begründen, da somit alle Valenzelektronen gleich stark gebunden sind (gerade wegen der Symmetrie) und keines besonders schwach. Dies ist auch die Begründung, warum es zu einem Sprung zwischen *Li* und *Be* kommt, beim Beryllium ist die $2s$ Schale vollbesetzt, während beim Lithium nur ein Valenzelektron existiert, somit ist es viel leichter dieses einzelne Elektron zu ionisieren. Betrachten wir nun den Sprung zwischen *Be* und *B* hierbei wird eine neue Schale angefangen, wobei das *B* die $2p$ Schale mit einem Elektron besetzt, somit ist es sehr "angreifbar" und somit das *B* auch leicht ionisierbar. Zu beachten sind auch die Volumina der Atome, so gibt es einen Trend innerhalb einer Periode, den Atomradius zu verringern, somit sind die Elektronen "näher" (in Anführungszeichen, da Elektronen mit Wellenfunktionen beschrieben werden und somit nicht lokalisiert werden können, bzw. "gar nicht lokal vorhanden sind" [es sei denn man misst sie], d.h. das "näher" kann als statistischer Wert angesehen werden, somit sind also im Mittel die Elektronen näher) am Kern und die Anziehungskraft ist auf Grund der Coulomb-Anziehung größer, die Elektronen also stärker gebunden. Dies wird innerhalb einer Periode auch noch durch die höhere Kernladungszahl unterstützt, wobei in den ersten Perioden der Moseley-Abschirmungs-Effekt gering ausfällt und erst für größere Atome mehr Bedeutung gewinnt. Der Sprung zwischen dem *N* und *O* lässt sich wiederum über die Symmetrie begründen, da beim *N* die $2p$ -Schale halbbesetzt ist, d.h. also,

dass in jedem der $2p$ -Orbitale ein Elektron vorhanden ist, wobei diese alle denselben Spin besitzen, dies ist besonders stabil, da alle drei Elektronen gleichberechtigt sind, also gleich stark gebunden. Fügt man nun ein weiteres Elektron mit einem anderen Spin hinzu, ist dieses besonders angreifbar und man kann das Atom besser ionisieren, wie im Falle des O . Neon bietet nun eine Edelgaskonfiguration, d.h. es zu ionisieren ist besonders schwierig, bzw. die Ionisationsenergie ist besonders hoch, da alle Schalen vollbesetzt sind und somit auch alle Valenzelektronen gleich stark gebunden sind, zudem besitzt Neon den kleinsten Atomradius der Gruppe und somit wirkt die Coulomb-Anziehung besonders stark. Nun betrachten wir die 3. Periode:

<i>Na</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] 3s [\uparrow]$
<i>Mg</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] 3s [\uparrow\downarrow]$
<i>Al</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] 3s [\uparrow\downarrow] 3p [\uparrow] \square \square$
<i>Si</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] 3s [\uparrow\downarrow] 3p [\uparrow] [\uparrow] \square$
<i>P</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] 3s [\uparrow\downarrow] 3p [\uparrow] [\uparrow] [\uparrow]$
<i>S</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] 3s [\uparrow\downarrow] 3p [\uparrow\downarrow] [\uparrow] [\uparrow]$
<i>Cl</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] 3s [\uparrow\downarrow] 3p [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow]$
<i>Ar</i>	$1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] 3s [\uparrow\downarrow] 3p [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow] [\uparrow\downarrow]$

Der Vergleich der Ionisationsenergien zwischen Neon und Natrium zeigt sofort, dass die Ionisationsenergie von Natrium sehr viel kleiner ist als die des Neons. Dies liegt darin begründet, dass Natrium eine neue Schale aufmacht, somit also die Größe des Atoms enorm steigt und zudem das Valenzelektron auch alleine auf der äußersten Schale sitzt, somit also sehr leicht ionisiert werden kann. Das Magnesium besitzt durch die geschlossene $3s$ -Schale wieder eine etwas höhere Ionisationsenergie. Dahingegen beginnt Aluminium die $3p$ -Schale zu füllen, womit wiederum das Elektron leichter ionisierbar ist, äquivalent zur 2. Periode. Der äquivalente Abfall der Ionisationsenergie jedoch im geringeren Maße tritt wiederum zwischen P und S auf, wobei die Begründung äquivalent zur 2. Periode ist.