Institut für Atom- und Molekülphysik
Leihgesterner Weg 217, 35392 Gießen

Lösungen zum Hausaufgabenblatt 8 vom 15.12.2010

Aufgabe H8.1 (5 Punkte)

Alkaliatome haben ein Elektron außerhalb geschlossener Schalen. Beispielsweise ist die Elektronenkonfiguration von Natrium $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s$. Näherungsweise kann das Natriumatom als Quasi-Ein-Elektronenatom aufgefasst werden, in dem die inneren $1s$, $2s$ und $2p$ Elektronen 10 der insgesamt 11 im Kern enthaltenen Ladungseinheiten abschirmen, so dass das äußere $3s$-Elektron sich im Potenzial der effektiven Ladung $Z_{\text{eff}} \approx 1$ bewegt. Die Ionisierungsenergie des $3s$-Elektrons beträgt $E_I = 5.139$ eV. Für die Anregung des $3s$-Elektrons in höhere Zustände werden folgende Energien (E_A in eV) benötigt:

3p	4s	3d	4p	5s	4d	4f	5p	6s	5d	5f	6p	6d
2.103	3.191	3.617	3.753	4.116	4.283	4.288	4.344	4.510	4.592	4.594	4.624	4.759

Die Entartung der ℓ-Unterzustände des äußeren Elektrons ist durch die Wechselwirkung mit den 10 inneren Elektronen aufgehoben.

Rechnen Sie nach, dass sich die jeweiligen Bindungsenergien durch die folgende gegenüber der für Wasserstoff modifizierten Formel beschreiben lassen:

$$E_{n\ell} = -\frac{\mathcal{R}}{[n - \Delta(n,\ell)]^2} \quad \text{mit} \quad \mathcal{R} = 13.606 \text{ eV} \tag{H8.1}$$

Wie groß sind die jeweiligen Quantendefekte $\Delta(n,\ell)$? Diskutieren Sie die Abhängigkeiten der Quantendefekte von den Quantenzahlen n und ℓ?

Lösung

Berechnung der Bindungsenergien

$$E_B = E_I - E_A \tag{H8.2}$$

Berechnung der Quantendefekte durch Umstellen von Gl. H8.1

$$\Delta(n,\ell) = n - \sqrt{\frac{13.606\ \text{eV}}{E_B}} \tag{H8.3}$$

Ergebnisse:

Zustand	n	ℓ	E_A (eV)	E_B (eV)	$\Delta(n,\ell)$
3s	3	0	0	5.139	1.3729
4s	4	0	3.191	1.948	1.3572
5s	5	0	4.116	1.023	1.3531
6s	6	0	4.510	0.629	1.3491
3p	3	1	2.103	3.036	0.8830
4p	4	1	3.753	1.386	0.8668
5p	5	1	4.344	0.795	0.8630
6p	6	1	4.624	0.515	0.8600
3d	3	2	3.617	1.522	0.0101
4d	4	2	4.283	0.856	0.0132
5d	5	2	4.592	0.547	0.0126
6d	6	2	4.759	0.380	0.0163
4f	4	3	4.288	0.851	0.0015
5f	5	3	4.594	0.545	0.0035

Bei konstanter Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ sind die Quantendefekte nahezu unabhängig von der Hauptquantenzahl n. Mit zunehmendem Bahndrehimpuls nehmen die Quantendefekte ab, d. h. das angeregte Na-Atom wird einem angeregten H-Atom umso ähnlicher je größer ℓ.

Aufgabe H8.2 (5 Punkte)

Berechnen Sie explizit den Erwartungswert $\langle r^{-3}\rangle$ im wasserstoffähnlichen $2p$-Zustand. Verifizieren Sie, dass Ihr Ergebnis ein Spezialfall der folgenden allgemeinen Formel für wasserstoffähnliche Zustände $\psi_{n\ell m}$ mit $l \geq 1$ ist:

$$\left\langle \psi_{n\ell m} \middle| \frac{1}{r^3} \middle| \psi_{n\ell m} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3} \frac{1}{n^3(\ell+1)(\ell+\frac{1}{2})\ell} \tag{H8.4}$$

Bemerkung:

Der Erwartungswert $\langle r^{-3}\rangle$ tritt bei der Berechnung der Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie auf.

Lösung

Berechnung des Erwartungswertes für wasserstoffartige Zustände:

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle &= \int \psi^* \frac{1}{r^3} \psi dV && \text{(H8.5)}\\
&= \int R^*_{n,\ell}(r) Y^*_{\ell,m}(\theta,\phi) r^{-3} R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta,\phi) dV && \text{(H8.6)}\\
&= \int R^*_{n,\ell}(r) r^{-3} R_{n,\ell}(r) r^2 dr \underbrace{\int\int Y^*_{\ell,m}(\theta,\phi) Y_{\ell,m}(\theta,\phi) \sin\theta d\theta d\phi}_{\substack{=1 \\ \text{wegen Orthonormierung der } Y_{\ell,m}}} && \text{(H8.7)}\\
&= \int_0^\infty R^*_{n,\ell}(r) R_{n,\ell}(r) \frac{1}{r} dr && \text{(H8.8)}
\end{aligned}$$

Der Radialteil der $2p$-Wellenfunktion ist

$$R_{2,1} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/(2a_0)} \frac{Zr}{2a_0} \tag{H8.9}$$

Dies eingesetzt in Gl. H8.8 ergibt

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{4}{3} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^5 \int_0^\infty e^{-Zr/a_0} r dr = \frac{1}{24} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^5 I_1(Z/a_0) = \frac{1}{24} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \tag{H8.10}$$

wobei $I_1(Z/a_0) = (a_0/Z)^2$ (Gl. P3.6) verwendet wurde.

Vergleich mit der allgemeinen Formel: Einsetzen von $n = 2$ und $l = 1$ in Gl. H8.4 ergibt:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3} \frac{1}{8 \times 2 \times \frac{3}{2} \times 1} = \frac{Z^3}{24 a_0^3} \tag{H8.11}$$

Dies ist identisch mit dem Ergebnis aus Gl. H8.10.