

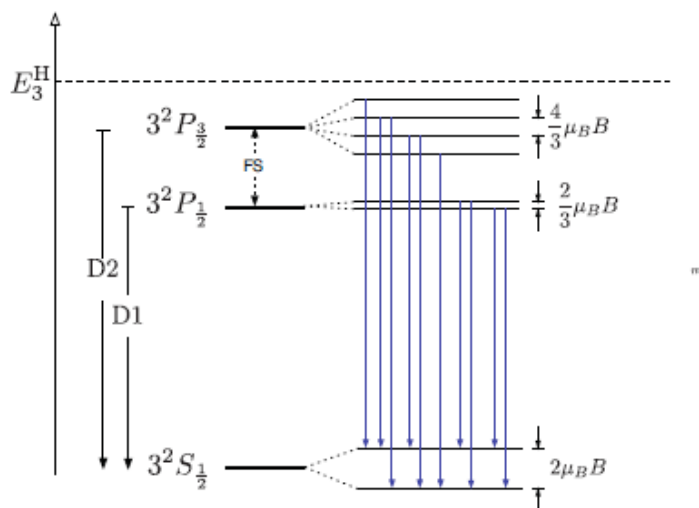
FK Ex 4 - Musterlösung 08/09/2015

1 Spektrallinien

Die Natrium-D-Linien sind emittiertes Licht der Wellenlänge 589.5932 nm (D1) und 588.9965 nm (D2). Diese charakteristischen Spektrallinien entstehen beim Übergang eines Elektrons von $3^2P_{1/2}$ (D1) bzw. $3^2P_{3/2}$ (D2) auf $3^2S_{1/2}$. Betrachten Sie Natrium dabei als ein Ein-Elektronen-System.

- Skizzieren Sie die Aufspaltung der Energieniveaus in einem schwachen Magnetfeld und geben Sie diese in Einheiten $\mu_B B$ an.
- Zeichnen Sie alle erlaubten Übergänge ein.
- Wie stark muss das Magnetfeld sein, damit der energetische Abstand des niedrigsten Zustands des $3^2P_{3/2}$ und des höchsten Zustands von $3^2P_{1/2}$ 90 % der Feinstrukturaufspaltung dieser beiden Zustände ($\Delta E_{FS} = 3 \cdot 10^{-22}$ J) beträgt?

Lösung:



- Bei genügend schwachem Magnetfeld ist die entsprechende Aufspaltung viel geringer als die Feinstrukturaufspaltung und gegeben durch die Korrektur

$$\Delta E^{Zeeman} = g_j \mu_B m_j B$$

mit dem Landé-Faktor

$$g_j = \frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

Für die Niveaus $3^2S_{1/2}$, $3^2P_{1/2}$, $3^2P_{3/2}$ ist jeweils $g_{s_{1/2}} = 2$, $g_{p_{1/2}} = 2/3$, und $g_{p_{3/2}} = 4/3$. Die Dipolübergangsregeln lauten:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1, \Delta m_j = 0, \pm 1$$

(b) Skizze.

(c) Der energetische Abstand der beiden Zustände ($3^2P_{3/2}$, $m_j = -3/2$) und ($3^2P_{1/2}$, $m_j = 1/2$) ist gegeben durch:

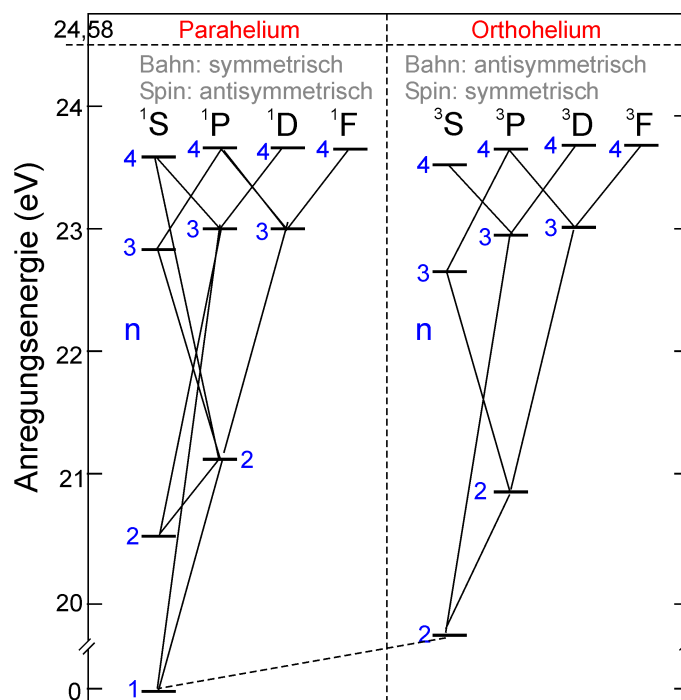
$$\Delta E = \Delta E_{FS} - \frac{1}{2}g_{p_{1/2}}\mu_B B - \frac{3}{2}g_{p_{3/2}}\mu_B B = \Delta E_{FS} - \frac{7}{3}\mu_B B$$

$$B = \frac{3}{70} \frac{\Delta E_{FS}}{\mu_B} \approx 1.38 \text{ T}$$

2 Energiezustände im Heliumatom

Skizzieren Sie das Energiespektrum im Para- und Orthohelium für S , P , D und F . Welche Feinstruktur beobachtet man beim Para-Helium? Welche Hauptquantenzahl hat der niedrigste Energiezustand?

Lösung



Hauptquantenzahlen der niedrigsten Energiezustände im Parahelium sind $n = 1$, 1S_0 und im Orthohelium $n = 2$, 3S_1 . Der Zustand $1s^2$ fehlt im Orthohelium wegen des Pauliverbots.

3 Röntgenabsorptionsspektrum

Im Röntgenabsorptionsspektrum von Ag liefern die Absorptionskanten an den folgenden Stellen: K -Kante: 0.485 \AA , L_I : 3.25 \AA , L_{II} : 3.51 \AA , L_{III} : 3.69 \AA .

- Suchen Sie das niedrigstmögliche Z , dessen K_α -Strahlung in Ag Photoelektronen aus der K -Schale freimachen kann. Welche kinetischen Energien haben dabei die aus der L -Schale frei werdenden Photoelektronen?
- Was sind alle möglichen Folgeprozesse der Ionisation eines K -Elektrons? Beschreiben Sie diese kurz.

Lösung:

- (a) Das K -Niveau liegt bei 25.5 keV, L_{II} bei 3.5 keV und L_{III} bei 3.4 keV. Für das gesuchte Z muss $E_{K\alpha}$ gleich oder größer 25.5 keV sein:

$$E_{K\alpha} = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

Das ergibt $Z = 51$. Die Energie der Photoelektronen aus der L -Schale bei Einstrahlung von 25.5 keV ist damit:

$$E_{kin} = E_{K\alpha} - E_{L_I} = 21.7 \text{ keV}$$

$$E_{K\alpha} - E_{L_{II}} = 22.0 \text{ keV}$$

$$E_{K\alpha} - E_{L_I} = 22.1 \text{ keV}$$

- (b) Mögliche Folgeprozesse auf ein Loch in der K -Schale sind: **Emission der Röntgen-K-Serie Auger-Prozess** Das primäre Loch der K -Schale kann auch gefüllt werden, ohne dass Röntgenstrahlung auftritt. Ein Elektron aus der L -Schale geht über in die K -Schale und die Energie wird dabei einem anderen L -Elektron übertragen. Sie reicht aus, damit es das Atom mit kinetischer Energie verlassen kann. Dieser strahlungslose Prozess heißt Auger-Prozess.

4 Röntgenspektren

- (a) Ein Strahl Elektronen wird mit der Spannung U beschleunigt und trifft auf eine Wolframplatte. Wie sieht das beobachtete Spektrum (qualitativ) aus? Erklären Sie die einzelnen Bestandteile. Gibt es eine minimale Wellenlänge?
- (b) Gibt es einen Konkurrenzprozess zur Emission von Photonen?

Lösung

- (a) Allgemein: Elektronen ändern ihre Geschwindigkeit beim Durchlauf des Coulombfeldes der positiv geladenen Atomkerne. Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik sendet ein geladenes Teilchen elektromagnetische Strahlung aus, wenn es beschleunigt wird. Das typische Bremsspektrum ist kontinuierlich, die Elektronen durchlaufen keine quantisierten oder/und gebundenen Zustände.

Um die abgestrahlte Energie verringert sich die kinetische Energie des Elektrons. Das Bremsspektrum hat eine minimale Wellenlänge λ_{min} , das ist die gesamte kinetische Energie, die das einfallende Elektron in einem einzigen atomaren Bremsvorgang verlieren kann. Die maximale kinetische Energie wird durch die Spannung U der Röntgenröhre bestimmt. Die Peaks im Spektrum nennt man charakteristische Linien und entstehen durch Innerschalenanregung, d.h. ein Elektron aus den innersten Schalen wird in den nichtgebundenen Kontinuumszustand herausgelöst. Das entstehende Loch in der inneren Schale kann durch ein Elektron aus der äußeren Schale aufgefüllt werden.

- b Ein alternativer Prozess statt Emission eines Röntgenquants ist, dass die frei werdende Energie ein weiteres Elektron aus einer höheren Schale herauslöst. Diese Elektronen heißen Auger-Elektronen.

5 Molekülrotationen

Die Rotationsbewegung eines 2-atomigen Moleküls kann man sich vorstellen als ebene Rotation einer Hantel um eine festgehaltene Achse durch den Massenmittelpunkt, die senkrecht auf der Hantelachse steht.

- (a) Leiten Sie aus der Voraussetzung, dass der Betrag des Drehimpulses quantisiert ist und die Werte

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

annehmen kann, die quantisierten Niveaus der Rotationsenergie des Moleküls ab.

- (b) Für Strahlungsübergänge zwischen den Rotationsniveaus eines 2-atomigen Moleküls gilt die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$. Zeigen Sie, dass das Rotationsspektrum eines 2-atomigen Moleküls aus äquidistanten Linien besteht, deren Frequenzen um $\Delta\nu = h/(4\pi^2 I)$ auseinanderliegen, wobei I das Trägheitsmoment des Moleküls ist.
- (c) Der Frequenzabstand benachbarter Linien im Rotationsspektrum von $^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$ wird zu 11.2 GHz gemessen. Bestimmen Sie den Abstand der beiden Atome. Außer der Rotationsbewegung können Atome in einem 2-atomigen Molekül auch Schwingungen gegeneinander entlang ihrer Verbindungslinie ausführen, die für niedrige Energien näherungsweise harmonisch sind. Die zugehörigen

quantisierten Energieniveaus sind durch

$$E = (n + 1/2) \hbar \omega_0$$

gegeben, mit der Oszillatorfrequenz ω_0 .

- (d) Infrarotes Licht der Wellenlänge $3.465 \mu\text{m}$ wird von HCl-Gas sehr stark absorbiert. Bestimmen Sie die Federkonstante des HCl-Moleküls. Wie viel Schwingungsenergie enthält ein Mol HCl am absoluten Nullpunkt. Es gilt die Auswahlregel $\Delta n = \pm 1$.

Lösung:

- (a) Bei der Drehung eines starren Körpers mit der Winkelgeschwindigkeit ω um eine Achse mit Trägheitsmoment I ist die Rotationsenergie

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2$$

und der Drehimpuls

$$L = I \omega$$

Also ist die Rotationsenergie in Abhängigkeit vom Drehimpuls

$$E = \frac{L^2}{2I}$$

Mit der Quantisierung des Drehimpuls erhält man insgesamt:

$$E = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

- (b) Beim Übergang vom Niveau l in das Niveau l' wird ein Photon mit der Frequenz

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = -\frac{1}{h} (l'(l' - 1) - l(l + 1)) \frac{\hbar^2}{2I}$$

emittiert. Da $l' = l - 1$ ist, wird dies zu

$$\nu = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2 h 2I} ((l-1)l - l(l+1)) = \frac{h}{4\pi^2 I} l$$

Also ist der Abstand der Spektrallinien

$$\Delta \nu = \frac{h}{4\pi^2 I} l$$

wie behauptet.

- (c) Aus dem gemessenen Frequenzabstand $\Delta\nu$ ergibt sich das Trägheitsmoment des Moleküls

$$I = \frac{h}{4\pi^2\Delta\nu}$$

Um daraus und aus den Massen der Atome auf den Abstand der Atome rückschließen zu können, muss man zunächst bei gegebenen Massen m_1 , m_2 und Abstand r_0 das Trägheitsmoment für Drehungen um den Massenmittelpunkt berechnen :

$$I = m_1r_1^2 + m_2r_2^2$$

Dabei ist r_1 der Abstand zwischen m_1 und dem Massenmittelpunkt, entsprechend für m_2 . r_1 und r_2 sind bestimmt durch

$$m_1r_1 = m_2r_2, \quad r_1 + r_2 = r_0$$

also

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}r_0, \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}r_0$$

Einsetzen in die Gleichung für I ergibt:

$$I = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}r_0^2 = \mu r_0^2$$

bzw.

$$r_0 = \sqrt{\frac{(m_1 + m_2)I}{m_1m_2}}$$

Im Ganzen also

$$r_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{(m_1 + m_2)h}{m_1m_2\Delta\nu}} = 2.71 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

- (d) Die Differenz der Energieniveaus des harmonischen Oszillators ist $\Delta E = \hbar\omega_0$. Setzt man dies gleich der Energie des Photons der Wellenlänge λ , so ist

$$h\frac{c}{\lambda} = \frac{h}{2\pi}\omega_0$$

dann kann man dies nach ω_0 auflösen, wenn λ bekannt ist.

$$\omega_0 = 2\pi\frac{c}{\lambda}$$

Die gesuchte Federkonstante K ergibt sich nun aus der Schwingungsfrequenz ω_0 des Oszillators und seiner Masse. Da es sich hier um 2 gegeneinander schwingende Atome der Massen m_1 bzw. m_2 handelt, muss man die reduzierte Masse μ verwenden, also

$$K = \mu\omega_0^2 = 4\pi^2 \frac{m_H + m_{Cl}}{m_H m_{Cl}} \frac{c^2}{\lambda^2} = 476 \text{ N/m}$$

Die Schwingungsenergie von 1 mol HCl am absoluten Nullpunkt ist

$$E = N_A \epsilon$$

mit Avogadrokonstante N_A und Nullpunktenergie

$$\epsilon = \frac{1}{2} \hbar \omega_0$$

eines harmonischen Oszillators. Wegen $\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda}$ ist also im Ganzen:

$$E = N_A \frac{1}{2} \hbar \frac{2\pi c}{\lambda} = \frac{N_A \hbar c}{2\lambda} = 17.3 \text{ kJ}$$

6 Déjà-vu

HCl-Damps absorbiert Licht bei folgenden Wellenzahlen

$$k : 20, 40, 60 \text{ cm}^{-1} \dots$$

Zwischen diesen Linien tritt keine Absorption auf. Ordnen Sie diesen Absorptionslinien die dazugehörigen J -Werte zu, bestimmen Sie das Trägheitsmoment und schätzen Sie daraus den Abstand der beiden Atomkerne (1^{H} , ^{35}Cl ab).

Lösung:

Die Rotationsenergiezustände sind gegeben mit:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

Der Abstand von J nach $J+1$ ist

$$\Delta = E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{2I} 2(J+1)$$

Hier bedeutet J also die Quantenzahl, welche zum tieferliegenden Term gehört. Somit erhält man:

$$J = 0 \rightarrow J = 1 : \Delta E = 2 \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$J = 1 \rightarrow J = 2: \Delta E = 4 \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$J = 2 \rightarrow J = 3: \Delta E = 6 \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$J = 3 \rightarrow J = 4: \Delta E = 8 \frac{\hbar^2}{2I}$$

Man erkennt an den gegebenen Werten ν die dazugehörigen J -Werte: Für $k = 20$ der Übergang $J = 0 \rightarrow 1$ usw. I ist offensichtlich bei allen J -Werten konstant. Mit $k = k'/c = \Delta E/(hc)$ wird z.B. $20 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{hc} \frac{2\hbar^2}{2I}$, also

$$I = 2.78 \cdot 10^{-47} \text{ kgm}^2$$

Die Rotation erfolgt um den gemeinsamen Schwerpunkt (Abstand des H der Masse m_1 vom Schwerpunkt sei r_1 bzw. Cl m_2, r_2), dann

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

und $r_1 = r_2 m_2 / m_1$. Für ^{35}Cl ist $m_2 / m_1 = 1/35$. Auflösen nach r_2

$$r_2 = 1.27 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

und $r_1 + r_2 \approx 1.3 \text{ \AA}$.