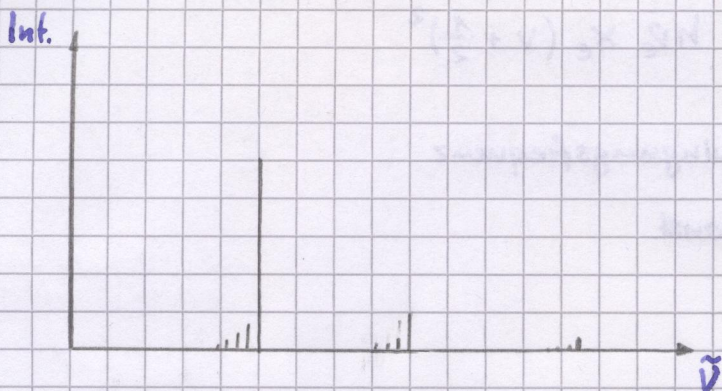


Anharm. Oszillator



M. Elektronenspektroskopie

02.02.12

M.1 Elektronenspektr. von Atomen

Auswahlregeln H-Atom

Übergangsmoment $R = - \langle \psi(n', l', m') | e \vec{r} | \psi(n'', l'', m'') \rangle$

$\vec{\mu} = -e \vec{r}$ momentanes Dipolmoment

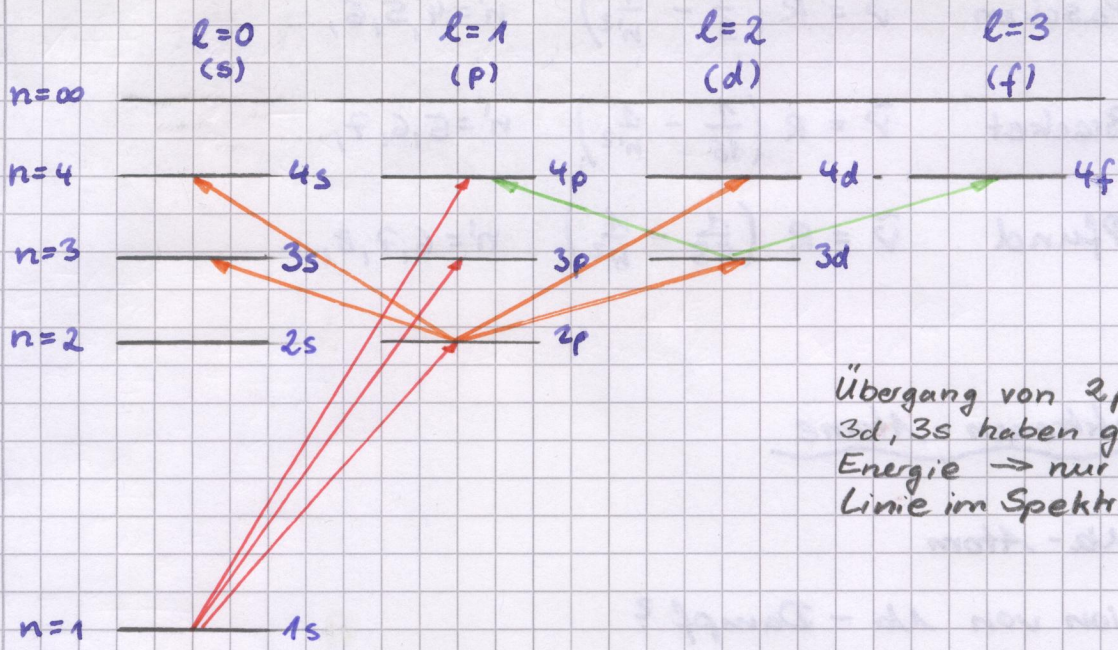
Auswahlregeln: Winkelanteil $\Theta(l, m) \phi(m)$

↳ starrer Rotator

$$\Delta l = \pm 1; \Delta m = 0, \pm 1$$

Radialteil

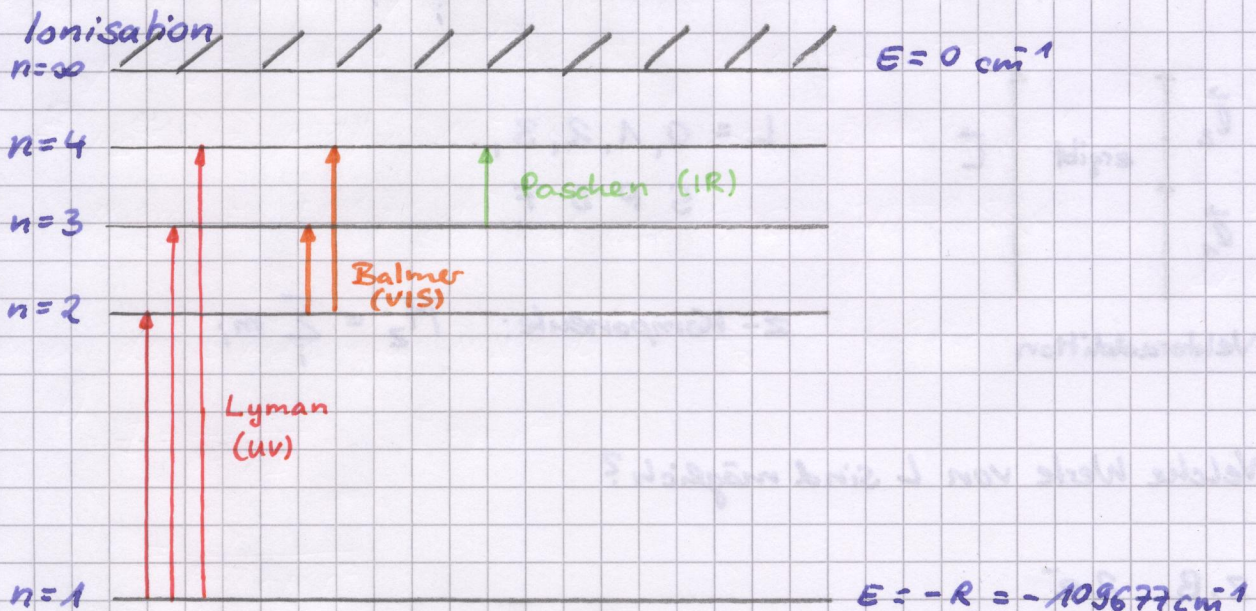
$$\Delta n \rightarrow \text{Keine Einschränkung}$$



Spektrum H-Atom

Spektrallinien $\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad n'' < n' \quad [\text{cm}^{-1}]$

$R = \text{Rydberg-Konstante}$
 109677 cm^{-1}



Serien:

UV: Lyman $\tilde{\nu} = R \left(1 - \frac{1}{n'^2} \right) \quad n' = 2, 3, 4, \dots$

VIS: Balmer $\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad n' = 3, 4, 5, \dots$

IR: Paschen $\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n' = 4, 5, 6, \dots$

Bracket $\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n' = 5, 6, 7, \dots$

Pfund $\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{25} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n' = 6, 7, 8, \dots$

Mehrelektronen - Atome

z.B. Na-Atom

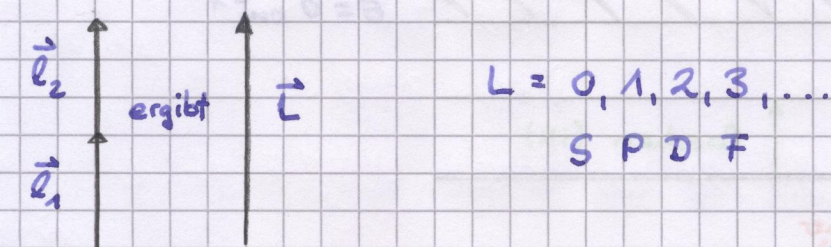
Emission von Na-Dampf?

Konfiguration Na: $[Ne] 3s^1$
 $[Ne] 3p^1$) ergibt Dublett im Spektrum

Spektroskopische Klassifizierung von Mehrelektronen-Atomen

Gesamter Orbitaldrehimpuls: $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$

Quantenzahlen: $L = \sum_i l_i$



$L = 0, 1, 2, 3, \dots$
S P D F

Vektoraddition

z-Komponente: $M_z = \sum_i m_i$

Welche Werte von L sind möglich?

z.B. $2e^-$

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

Bsp $2p e^-$: $l_1 = 1 \quad l_2 = 1$

$$L = 2, 1, 0$$

Gesamter Spindrehimpuls: $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$

Quantenzahlen: $S = \sum_i s_i$

$$\vec{s}_1 \uparrow \downarrow \vec{s}_2$$

$$S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

$$\vec{S} = 0$$

$$z\text{-Komp: } M_{S,z} = \sum_i m_{s,i}$$

Gesamtdrehimpuls: \vec{J}

↳ L-S-Kopplung (Russell-Sanders)

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \text{und} \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad \rightarrow \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$$

meist bei leichten Atomen $Z < 40$

Spin-Bahn-Kopplung schwach

jj-Kopplung

Spin-Bahn-Kopplung stärker

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad \vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

meist bei schwereren Atomen

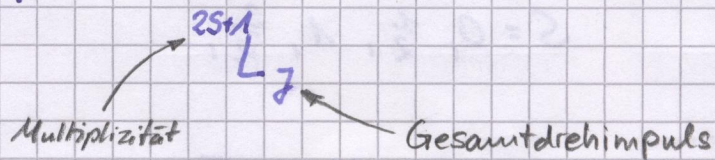
Klassifizierung atom. Systeme durch Terme

Gesamtorbitaldrehimpuls QZ: $L(S, P, \dots)$

Multiplizität des Gesamtspin QZ: $2S+1$

Gesamtdrehimpuls $QZ: J$

Termsymbol:



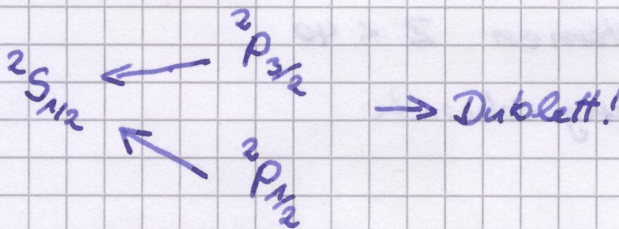
z.B. Natrium-Atom

Konfig: $[Ne] 3s^1 \rightarrow l=0, s=\frac{1}{2}$
 $\hookrightarrow j=\frac{1}{2}$

$2S_{1/2}$ Term

$[Ne] 3p^1 \rightarrow l=1, s=\frac{1}{2}$
 $\hookrightarrow j=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$

$2P_{1/2}, 2P_{3/2}$ Terme



\hookrightarrow 2 Terme mit untersch. Energie, daher 2 Linien

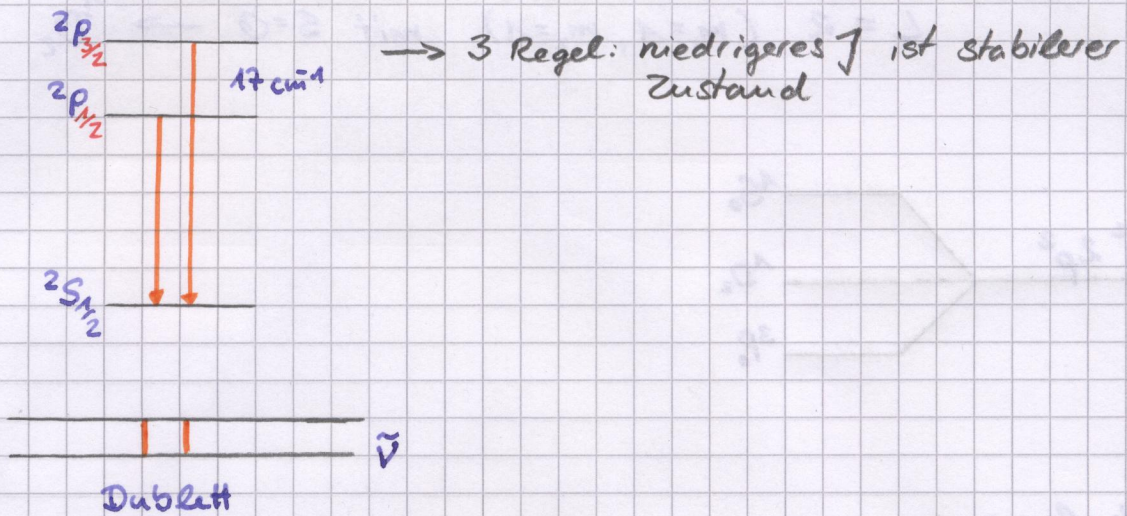
Hund'sche Regeln

1. Gegebene Konfig.: Multiplizität verringern \rightarrow Energie steigt an
(hohe Multiplizität verringert e^- -Abstoßung)

2. Gleiche Multiplizität: L verringern \rightarrow Energie steigt an
(hohes L verringert e^- -Abstoßung)

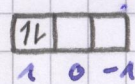
3. Gleiches L und S : kleines $J \rightarrow$ stabilerer Zustand
wenn Unterschale $<$ halb gefüllt

z.B. Na-Atom: $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$



z.B. C-Atom

2p e^- tragen zum Drehimpuls bei



→ 15 Kombinationen

S-Zustand: → 1 Zustand

$$L=0 \text{ mit } S=0 \rightarrow {}^1S_0$$

P-Zustände: → 9 Zustände

$$L=1 \quad (m_1=1, m_2=0)$$

$$M_S = 1 \rightarrow M_L = 1, 0, -1$$

$$= 0 \rightarrow$$

$$= -1 \rightarrow$$

} 9-Zustände

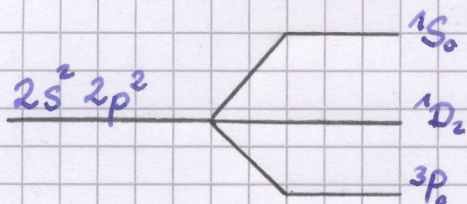
$$L=1 \text{ mit } S=1 \rightarrow {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0 \leftarrow \text{günstiger}$$

3P_0 oder 1S_0 günstiger?

↳ 3P_0 günstiger (1. Hundzsche Regel)

D-Zustände: \rightarrow 5 Zustände

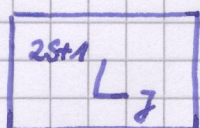
$$L = 2 \quad (m_1=1, m_2=1) \quad \text{mit } S=0 \rightarrow {}^1D_2$$



03.02.12

Wiederholung

Termsymbol

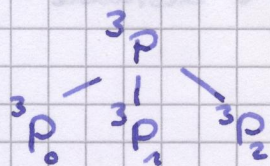
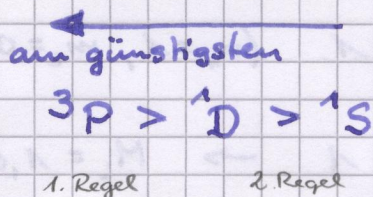


Hund'sche Regeln:

1. Multiplizität klein, Energie höher
2. gleiche Multiplizität: L (Bahndrehimpuls) klein, Energie höher
3. gleiches S und L: kleineres J energetisch günstiger, wenn Unterschale weniger als halb gefüllt.

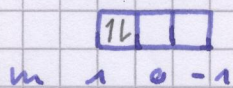
z.B. C-Atom

$3P, {}^1D, {}^1S$

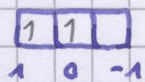


$${}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2$$

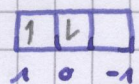
Kästchenschema P



(zur 1. Spalte Tabelle)



(zur 2. Spalte)



(zur 3. Spalte)

11.2 Elektronen - Spektroskopie von Molekülen

Allg. Spekt. Bereich $\sim 10^{15} - 10^{17}$ Hz
VIS UV

Molekülspektren: Übergänge zw. elektr. Zuständen

→ gleichzeitige Anregung von Rotationen und Schwingungen

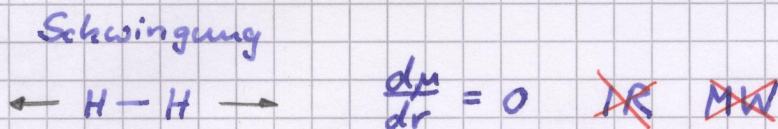
$$E_{ges} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

Übergänge: $\Delta E_{el} \approx 10^3 \Delta E_{vib} \approx 10^6 \Delta E_{rot}$

- Je nach Molekülgröße strukturierte oder breite Banden
- Jedes Molekül besitzt Elektronenspektrum

z.B. H_2

Elektronenspektrum mit Schwingungs- u. Rotationsstruktur



Besetzung der Zustände

10^{16} Hz → $\sim 300\,000\text{ cm}^{-1}$
 $kT(300\text{K})$ → $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ } bei 300K nur elektr. Grundzustand besetzt.

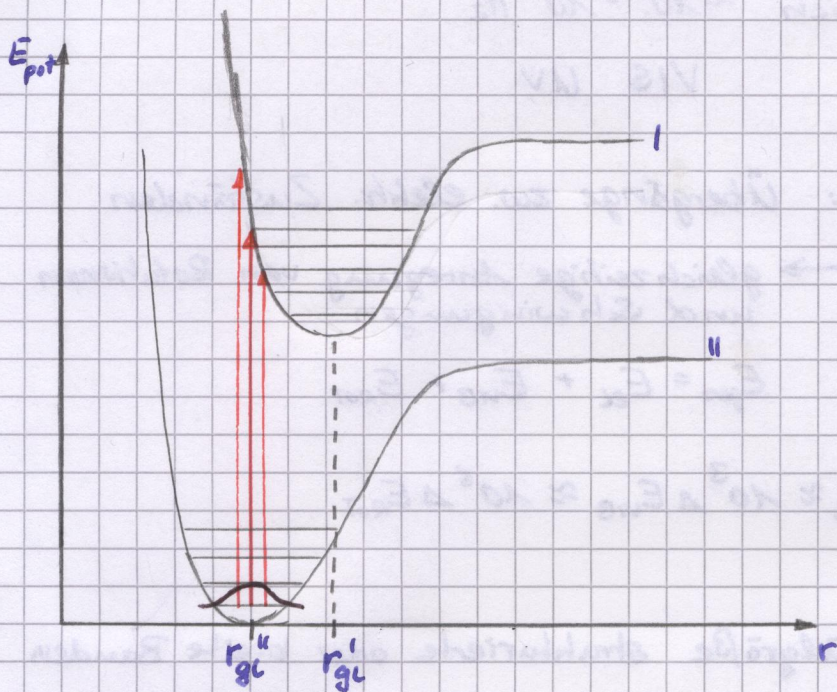
Intensitätsverteilung der Schwingungsstruktur

Franck - Condon - Prinzip

Kerne werden als Starr angenommen

Elektr. Übergänge sind so schnell, dass sich dabei der Kernzustand praktisch nicht ändert (vgl. Born Oppenheimer)

→ Übergänge zwischen Pot.kurven als vertikale Pfeile
 ($r = \text{const.}$)



alle $v' \leftarrow v''$
 Übergänge möglich

Intensitätsverteilung:
 Franck-Condon-Faktoren

$$\left| \int \psi_{vib}^I \psi_{vib}^{II} dz_{vib} \right|^2$$

