

Spektroskopie

22-12-2016

Go Elektronen-Spektroskopie von Atomen

Folien QM-Behandlung des H-Atoms

Go1 Quantenmechanische Behandlung des H-Atoms

Radialanteil $R(r)$

→ diskrete Energiezustände

$$E_n = -Z^2 R_\infty \frac{1}{n^2}$$

Rydbergkonstante 13,6eV

H-Atom $Z=1$

Vollständige Wellenfunktion → 3DZ

$$\Psi = R(n, l) \Theta(l, m) \Phi(m) = R(n, l) Y(l, m)$$

$n \in \mathbb{N}$

$0 \leq l \leq n-1$ d.h. $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$

$0 \leq |m| \leq l$

$m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$

$2l+1$

Kugel-
flächen-
funktion

Go2 Spektrum H-Atom

Auswahlregeln

$$\rightarrow \mu_z = -\langle \Psi(n', l', m') | e \cdot z | \Psi(n, l, m) \rangle$$

Winkelabhängigkeit = starrer Rotator

$$\Rightarrow \Delta l = \pm 1$$

Spektroskopie

22-12-2016

6.0 Elektronen-Spektroskopie von Atomen

Folien QM-Behandlung des H-Atoms

6.0.1 Quantenmechanische Behandlung des H-Atoms

Radialanteil $R(r)$

→ diskrete Energiezustände

$$E_n = -Z^2 R_a \frac{1}{n^2}$$

Rydbergkonstante 13,6 eV

H-Atom $Z=1$

Vollständige Wellenfunktion → 3GZ

$$\Psi = R(n, l) \Theta(l, m) \Phi(m) = R(n, l) Y(l, m)$$

$$n \in \mathbb{N}$$

$$0 \leq l \leq n-1 \text{ d.h. } l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$0 \leq |m| \leq l$$

$$m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

$$2l+1$$

Kugel-
flächen-
funktion

6.0.2 Spektrum H-Atom

Auswahlregeln

$$\rightarrow \mu_z = -\langle \Psi(n', l', m') | e \cdot z | \Psi(n'', l'', m'') \rangle$$

Winkelabhängigkeit = starrer Rotator

$$\Rightarrow \Delta l = \pm 1$$

Radialanteil

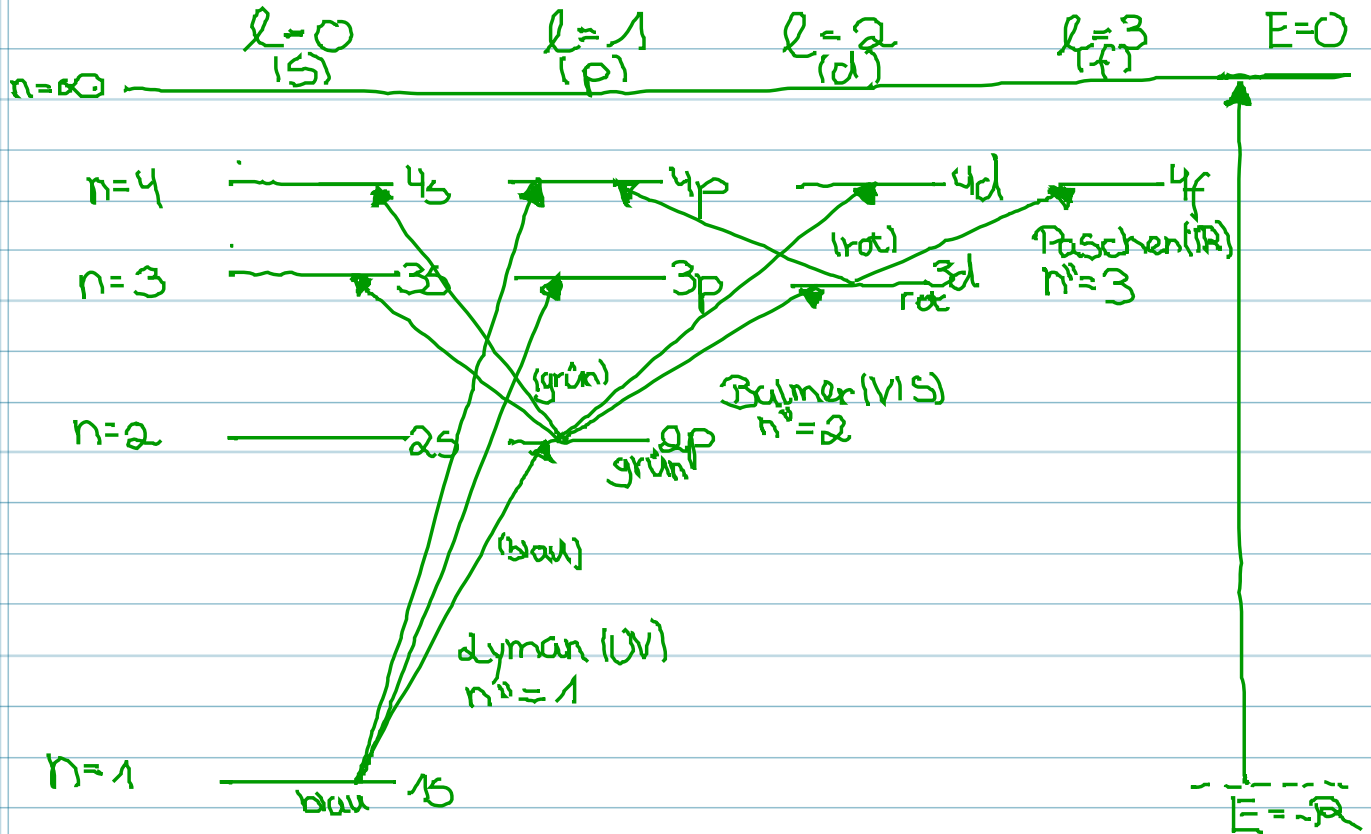
⇒ $\Delta n = \text{keine Einschränkung}$

H-Atom: Spektralserien

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \quad (9n \text{ cm}^{-1})$$

$n' > n''$

\uparrow
 $10^9 \cdot 678 \text{ cm}^{-1}$



nur Absorptionsprozess

Folge Feinstruktur & Hyperfeinstruktur
LS-Kopplung

Klassifizierung $1e^{\ominus}$ -System

$$\left. \begin{array}{l} l = 0, 1, 2, \dots \\ s = 1/2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} (s, p, d, \dots) \\ \text{u.w. von magnetischen} \\ \text{Momenten} \end{array}$$

$$\rightarrow j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$$

Termsymbol

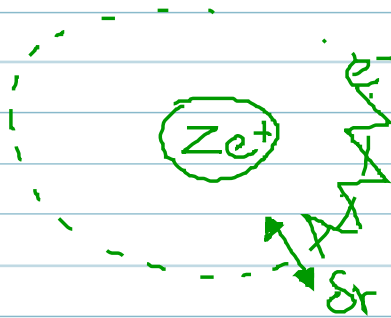
$$\boxed{\begin{array}{c} 2s+1 \\ l_j \end{array}}$$

Kleinbuchstaben:
 $1e^{\ominus}$ -Systeme

$$n=2 \rightarrow l=0, s=\frac{1}{2} \rightarrow j=\frac{1}{2} \Rightarrow {}^2S_{1/2}$$

$$l=1, s=\frac{1}{2} \rightarrow j=\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \Rightarrow {}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$$

(${}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$ Lamb Verschiebung)



durch E-Feld des
Lichts gestört

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r + \delta r}$$

S-Zustände näher
am Kern \rightarrow größerer
Einfluss

Hyperfinestruktur: zusätzliche Kopplung mit
Kernspin / magnetisches Mo-
ment!

H-Atom \rightarrow (Hyper) Feinstruktur

6.3 Mehrelektronenatome

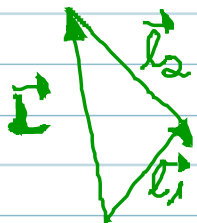
→ keine exakte Lsg der SE

- Näherungen
- e^- besetzen H-artige Orbitale ($2s, 2p, \dots$)
aber unterschiedliche Energien
($E(2s) \neq E(2p)$)

Orbitallbild sinnvoll? Experiment:
Photoelektronen-Spektroskopie

Klassifizierung von Mehrelektronensystemen

Gesamtbahndrehimpuls $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$



Quantenzahl
 $L = \sum_i l_i$

$$L = 0, 1, 2, \dots$$

S P D

Gesamtspindrehimpuls $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$

$$\vec{S}_1 \uparrow \quad \vec{S}_2 \downarrow$$

$$\vec{S} = 0$$

Quantenzahl
 $S = \sum_i s_i$

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

z-Komponente $M_S = \sum_i m_{S_i}$

Gesamtdrehimpuls \vec{J}

LS-Kopplung

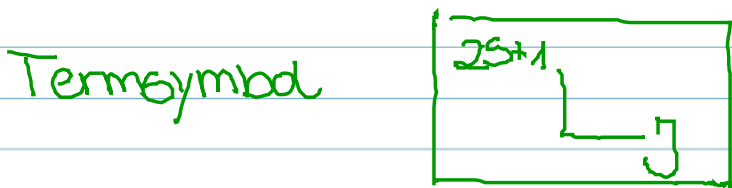
$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad \vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad \Rightarrow \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

meist leichte Atome (QZ $S+L$)


j_j -Kopplung
 $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \Rightarrow \vec{j} = \sum_i \vec{j}_i$

meist schwere Atome (ZZ \gg)

LS \rightarrow Auswahlregeln werden aufgeweicht $\rightarrow j_j$



Bsp d_1 $1s^2 2s^1 \rightarrow {}^2S_{1/2}$

C $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow ?$

 m 1 0 -1
 Projektion
 15 Möglichkeiten
 m_1, m_2
 m_{s1}, m_{s2}

P-Zustände $m_1=0, m_2=1 \rightarrow L=1$
 $M = 1, 0, -1$

jeweils
 $M_s = 1, 0, -1$
 $\uparrow \uparrow \uparrow$
 $\uparrow \uparrow \uparrow$

$\rightarrow 9$

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

D-Zustände $m_1=1, m_2=1 \rightarrow L=2$
 \rightarrow gepaarte e^-
 $S=0$
 $M = \pm 2, \pm 1, 0$

→ $\bar{5}$

1D_2

S-Zustand $m_1=0, m_2=0 \rightarrow$ $L=0$
 $S=0$
 $M=0$

→ 1

1S_0

Hund'sche Regeln

① Energie ↓ Multiplizität ↑

② gleiche Multiplizität: Energie ↓ $L(L) \uparrow$

③ gleiches $L(L)$

Energie ↓ $J(J) \downarrow$ Unterschale < halbvol
 $J(J) \uparrow$ Unterschale > halbvol

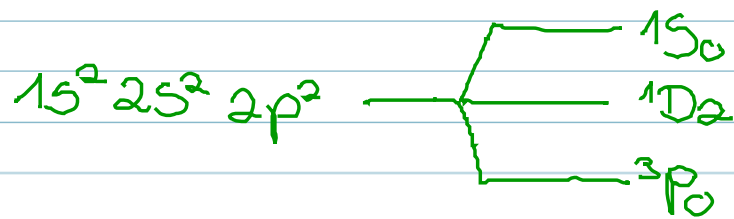
$1s^2 2s^2 2p^2$

① $^3P_2 \ ^3P_1 \ ^3P_0$

② gleiches L

③ weniger als halbvol $J \downarrow$

⇒ 3P_0



grobe Struktur
P, D, S anordnen

Übung: NZ

Folgen Li & He

Singulett zu Triplett-Übergang
Spin-verboten (hier: streng
gültig)