Vorlesung 06.02.2014

→ Präsentation

11. Elektronenspektroskopie

11.1 Elektronen-Spektr. von Atomen

H-Atom

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

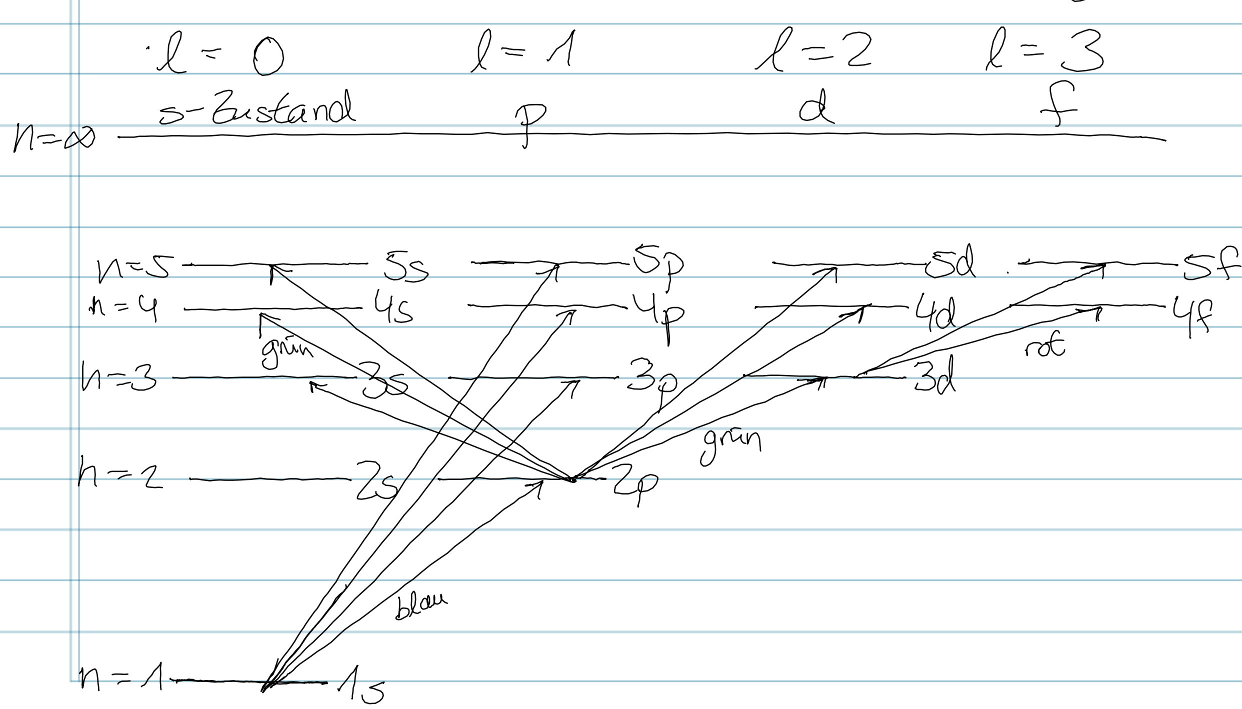
$\vec{\mu} = -e\vec{r}$ momentanes Dipolmoment

Auswahlregeln: bzgl. Winkelanteil → Starrer Rotator

$\boxed{\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m = 0, \pm 1}$

bzgl. n keine Einschränkung aus Radialteil

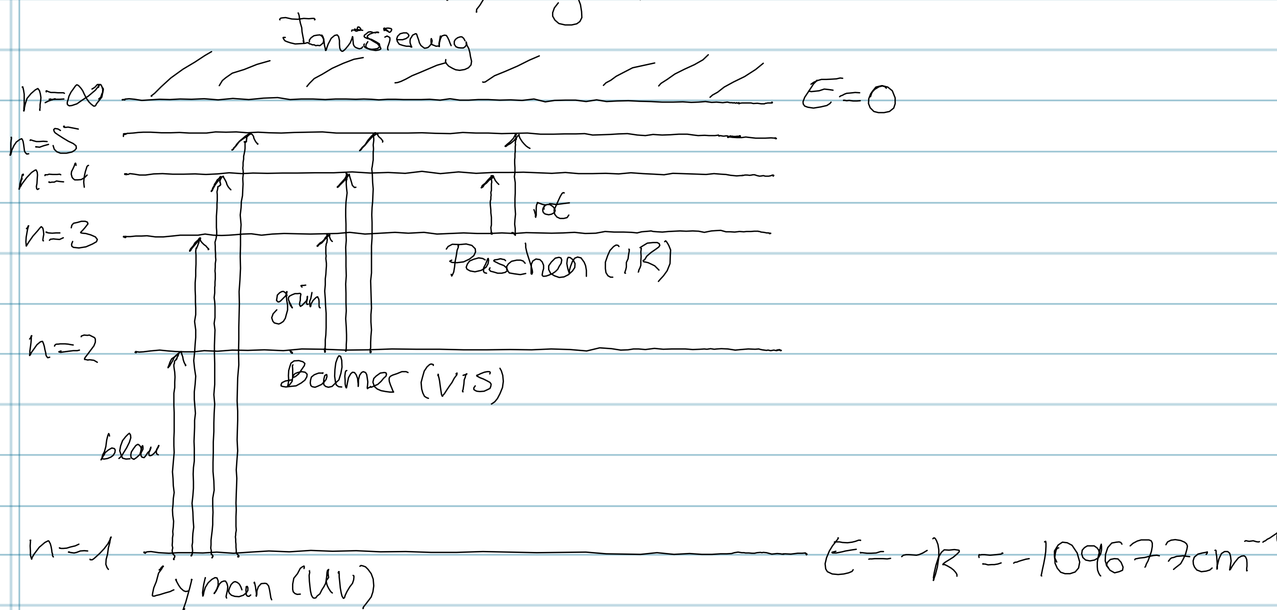
$\boxed{\Delta n = \text{keine Einschränkung}}$



Spektrum H-Atom

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

R: Rydberg-Konst. $109677\,cm^{-1}$



Lyman: UV $\tilde{\nu} = R\left(1 - \frac{1}{n'^2}\right)$ $n' = 2,3,4,5,\ldots$ $n'' = 1$

Balmer: VIS $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n'^2}\right)$ $n' = 3,4,5,6,\ldots$ $n'' = 2$

Paschen: IR $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n'^2}\right)$ $n' = 4,5,6,7,\ldots$ $n'' = 3$

Brackett: IR $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{16} - \frac{1}{n'^2}\right)$ $n' = 5,6,7,8,\ldots$ $n'' = 4$

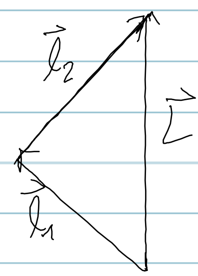
Pfund: IR $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{25} - \frac{1}{n'^2}\right)$ $n' = 6,7,8,9,\ldots$ $n'' = 5$

Klassifizierung von Mehrelektronenatomen

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

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

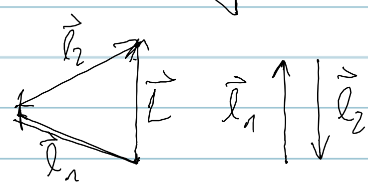
Quantenzahl



mögliche Werte $L = l_1+l_2, l_1+l_2-1, \ldots, |l_1-l_2|$

z.B. $l_1 = l_2 = 1$

$\hookrightarrow L = 2, 1, 0$



z.B. $L=2$ Entartung?

$$(2L+1) = 5$$

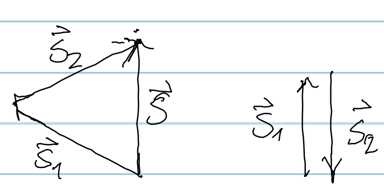
$$M_L = 2, 1, 0, -1, -2$$

$L = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$
$\quad S, P, D, F, G, \ldots$

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

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)}$$

Q.Z.



mögl. Werte: $S = s_1+s_2, s_1+s_2-1, \ldots, |s_1-s_2|$

z.B. e^- $\quad s_1 = s_2 = 1/2$

$\hookrightarrow S = 0, 1$

Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$

LS-Kopplung

Spin-Bahndrehimpulse koppeln stärker als Spin-Bahn-Kopplung

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \text{ u. } \vec{S} = \sum \vec{s}_i \rightarrow \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

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

meist für leichte Atome $z < 40$

jj-Kopplung

Spin-Bahn-Kopplung stark

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

meist für schwere Atome

→ Präsentation

Termsymbole

Gesamtbahndrehimpuls QZ: L (S, P, ...)

Multiplizität des Gesamtspin QZ.: $2S+1$

QZ des Gesamtdrehimpulses: J

$$\boxed{{}^{2S+1}L_J}$$

Atom	Konfig.	Term
H	$1s^1$	$^2S_{1/2}$
He	$1s^2$	$^1S_0$
Li	$1s^2 2s^1$	$^2S_{1/2}$
Be	$1s^2 2s^2$	$^1S_0$
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$^2P_{1/2}$ u. $^2P_{3/2}$?
C	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	?

} Hund'sche Regeln

Hund'sche Regeln

1. Termenergie nimmt mit zunehmender Multiplizität ab.

2. Bei gleicher Multiplizität nimmt die Energie mit zunehmendem L ab.

3. Bei gleichem L- u. S-Wert ist Zustand mit kleinstem J am stabilsten (für Unterschalen ≤ halb gefüllt)

z.B. B-Atom

$L=1$, $S=1/2 \rightarrow J = 3/2, 1/2$ $\quad {}^2P_{3/2}$ $\quad {}^2P_{1/2}$ Grundzustand

z.B. C-Atom

→ 2 pe^- tragen zum Drehimpuls bei

→ verschiedene Kombinationen $(m_l)_1 (m_l)_2 (m_s)_1 (m_s)_2$ dieser $2e^-$

z.B. $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{}\boxed{}$

$l=1$ m_l 1 0 −1

$M_L=2$ $M_S=0$ → $L=2$ → ^1D

$\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}$

$l=1$ m_l 1 0 −1

↳ $M_L=1$ $M_S=1$ → ^3P

$\boxed{}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{}$

$l=1$ m_l 1 0 −1

↳ $M_L=0$ $M_S=0$ → ^1S

⇒ 15 Kombinationen (~~R~~ Pauli!): ^1D, ^3P, ^1S

$^3P_2$ $^3P_1$ $^3P_0$

→ Präsentation

^1S ~~1S~~ ———

^1D ———

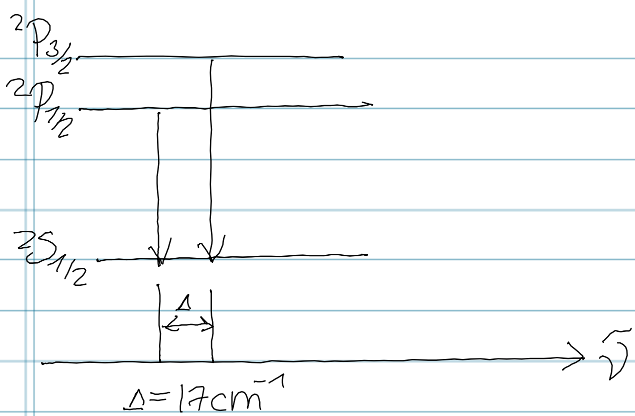
^3P ——— $^3P_2$ $^3P_1$ $^3P_0$ Feinstruktur

Na-Dublett

Term

Konfig. Na [Ne] $3s^1$ $^2S_{1/2}$

angeregter Zustand $3p^1$ $^2P_{1/2}$ u. $^2P_{3/2}$



Auswahlregeln:

$\Delta S = 0$, $\Delta L = 0, \pm 1$ $\Delta l = \pm 1$

$\Delta J = 0, \pm 1$