

Vorlesung 06.02.2014

→ Präsentation

11. Elektronenspektroskopie

11.1 Elektronen-Spekt. von Atomen

H-Atom

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

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

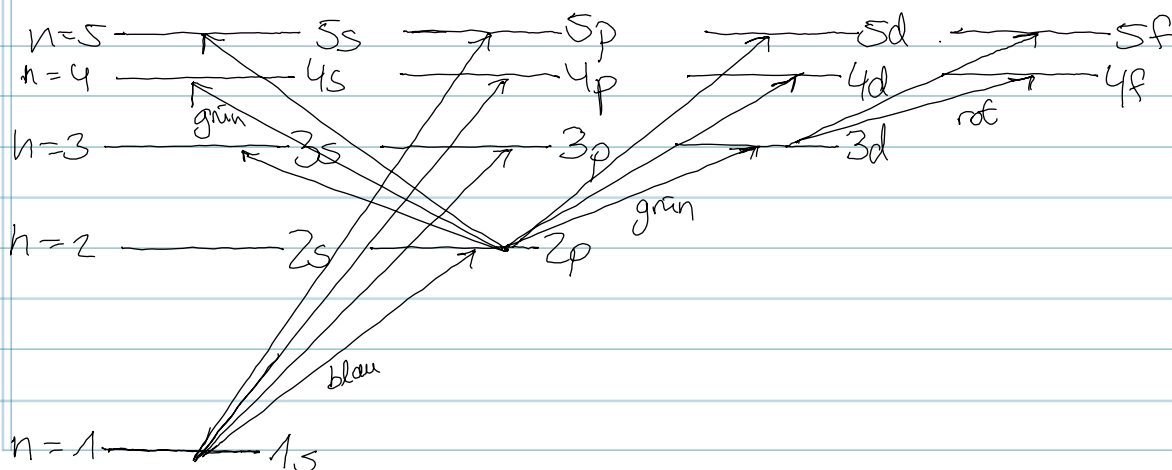
Auswahlregeln: bzgl. Winkelanteil → Starrer Rotator

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

bzgl. n keine Einschränkung aus Radialteil

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

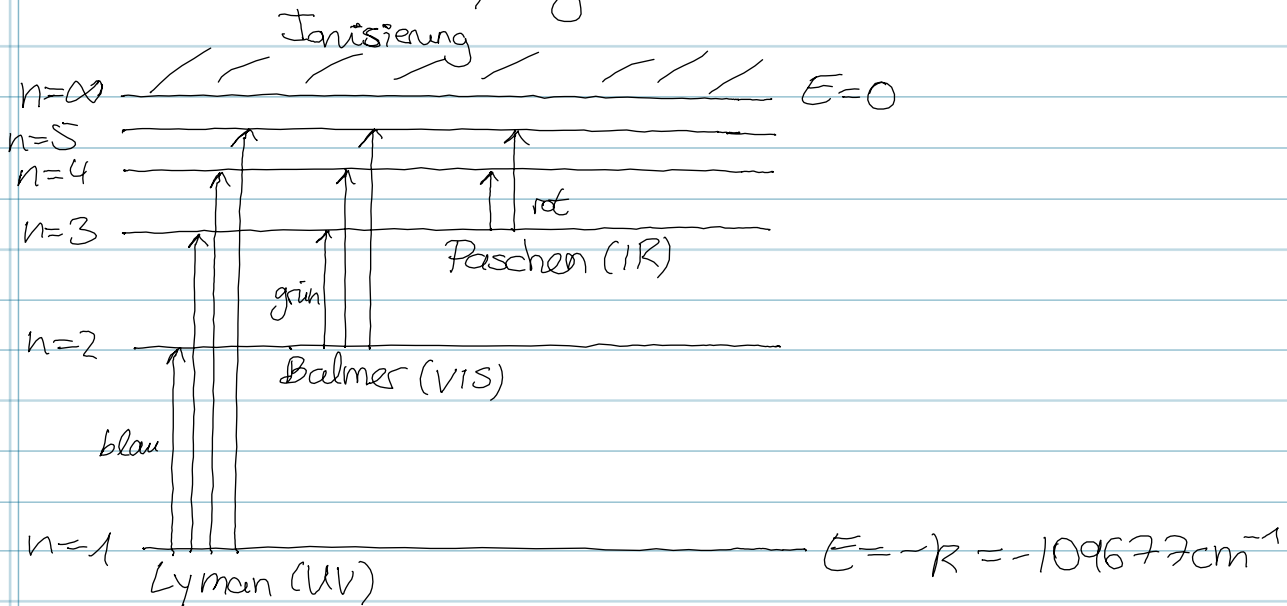
	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
$n = \infty$	s-Zustand	p	d	f



Spektrum H-Atom

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

Rydberg-Konst. 109677 cm^{-1}



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

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

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

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

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

Klassifizierung von Mehrelektronenatomen

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

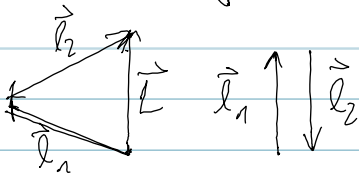
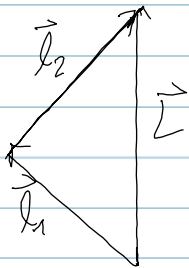
$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{L(L+1)}$$

↑
Quantenzahl

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

z.B. $l_1 = l_2 = 1$

↳ $L = 2, 1, 0$



z.B. $L=2$ Entartung?

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

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

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

S, P, D, F, G, ...

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

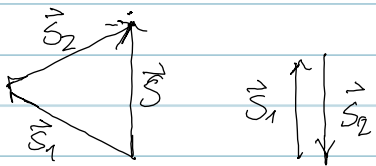
$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)}$$

Q.z. ↑

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

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

↳ $S = 0, 1$



Gesamtdrehimpuls \vec{J}

LS-Kopplung

Spin-Bahndrehimpulse koppeln stärker als Spin-Bahn-Kopplung

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

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

meist für leichte Atome $z < 40$

jj-Kopplung

Spin-Bahn-Kopplung stark

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

meist für schwere Atome

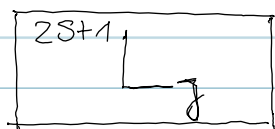
→ Präsentation

Termsymbole

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

Multiplizität des Gesamtspin QZ : $2S + 1$

QZ des Gesamtdrehimpulses: J



<u>Atom</u>	<u>Konfig.</u>	<u>Term</u>
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	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	$2P_{1/2}$ u. $2P_{3/2}$

} Hund'sche Regeln

Hund'sche Regeln

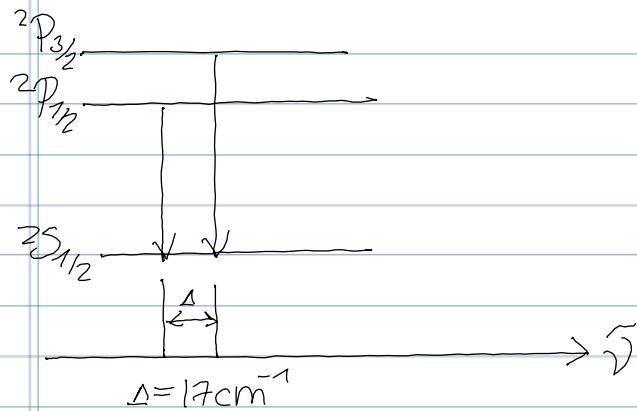
1. Termenergie nimmt mit zunehmender Multiplizität ab.
2. Bei gleicher Multiplizität nimmt die Energie mit zunehmendem L ab.
3. Bei gleichem L -u.- S -Wert ist Zustand mit kleinstem J am stabilsten (für Unterschalen = halb gefüllt)

z.B. B-Atom

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

z.B. C-Atom

\rightarrow 2 p_e^- tragen zum Drehimpuls bei
 \rightarrow verschiedene Kombinationen $(m_{l1}, m_{l2}, m_{s1}, m_{s2})$
 dieser $2e^-$



Auswahlregeln:

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

$$\Delta J = 0, \pm 1$$