

Besprechung am 09.07.2020

Übungsblatt 9

1) Das Rotationsschwingungsspektrum zweiatomiger Moleküle

In der folgenden Tabelle sind die Erwartungswerte von R , R^2 , R^{-1} und R^{-2} in den $v = 0$ - und $v = 1$ -Schwingungszuständen von $^1\text{H}-^{19}\text{F}$ gegeben:

	$\langle R \rangle$	$\langle R^2 \rangle$	$\langle R^{-1} \rangle$	$\langle R^{-2} \rangle$
$v = 0$	0,932 Å	0,872 Å ²	1,079 Å ⁻¹	1,170 Å ⁻²
$v = 1$	0,962 Å	0,939 Å ²	1,055 Å ⁻¹	1,131 Å ⁻²

Für das Molekül ist außerdem $\tilde{\nu}_{\text{vib}} = 4138,32 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{vib}}\chi_e = 89,88 \text{ cm}^{-1}$.

Berechnen Sie die spektrale Lage [cm^{-1}] der ersten drei Linien der P- und R-Zweige des Rotationsschwingungsspektrums.

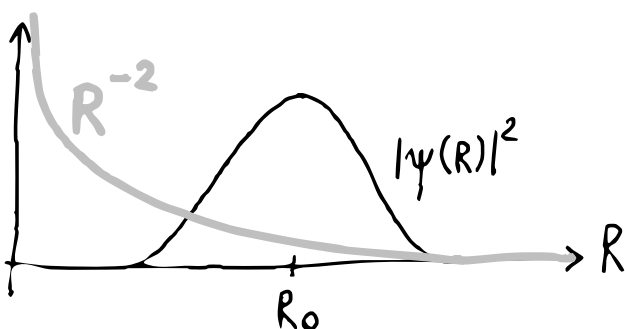
$$E_{v,J} = E_{\text{vib}}(v) + E_{\text{rot}}(J; v) =$$

$$= (v + 1/2) h c \omega_{\text{vib}} - (v + 1/2)^2 h c \omega_{\text{vib}} \chi_e + B_v J(J+1)$$

[die Zentrifugalaufweitung wurde vernachlässigt]

$$\text{mit } B_v = \langle B \rangle_v = \frac{h^2}{2\mu} \left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle_v = \frac{h^2}{2\mu} \langle R^{-2} \rangle_v$$

$$\text{und } \langle R^{-2} \rangle_v = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_v^*(R) R^{-2} \psi_v(R) dR = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_v(R)|^2 R^{-2} dR$$



$R = R_0: X = R - R_0 = 0$
 (R : Bindungsabstand
 x : Auslenkung)

Besprechung am 09.07.2020

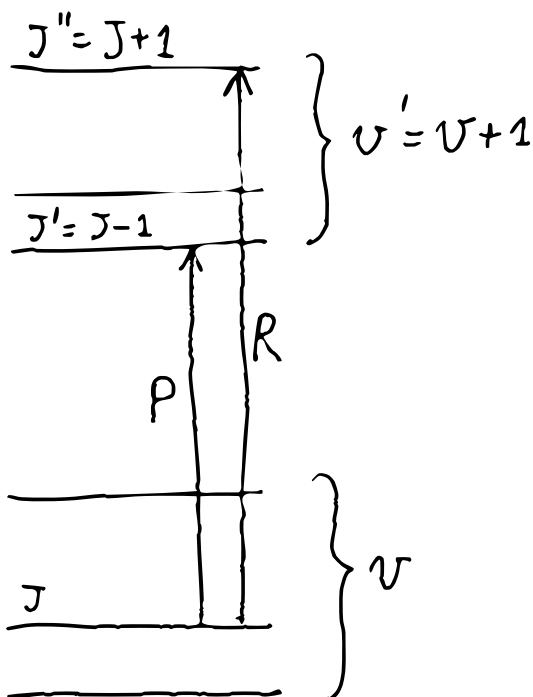
$$\mu = \frac{19}{20} m = 1,5775 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\langle R^{-2} \rangle_0 = 1,170 \text{ \AA}^{-2} \rightarrow \tilde{B}_0 = \frac{B_0}{hc} = \frac{\hbar}{4\pi c \mu} \langle R^{-2} \rangle_0 = 20,7615 \text{ cm}^{-1}$$

$$\langle R^{-2} \rangle_1 = 1,131 \text{ \AA}^{-2} \rightarrow \tilde{B}_1 = \frac{B_1}{hc} = \frac{\hbar}{4\pi c \mu} \langle R^{-2} \rangle_1 = 20,0695 \text{ cm}^{-1} \quad \underline{\tilde{B}_1 < \tilde{B}_0}$$

- Auswahlregeln der Rotationsschwingungsspektroskopie:

$$\Delta v = \pm 1, \Delta J = \pm 1 \quad \begin{cases} \Delta J = -1: \text{P-Zweig} \\ \Delta J = +1: \text{R-Zweig} \end{cases}$$



$$\Delta E_P = E_{v+1, J-1} - E_{v, J} \quad (J \geq 1)$$

$$\Delta E_R = E_{v+1, J+1} - E_{v, J} \quad (J \geq 0)$$

Besprechung am 09.07.2020

$\Delta E_{nb} \gg k_B T \Rightarrow$ es wird nur der $v=1 \leftarrow 0$ -Übergang berücksichtigt.

$$\bullet \tilde{\nu}_p = \frac{\Delta E_p}{hc} = \frac{E_{1,J-1}}{hc} - \frac{E_{0,J}}{hc} =$$

$$= \left[\frac{3}{2} \tilde{\nu}_{nb} - \frac{9}{4} \tilde{\nu}_{nb} \chi_e + \tilde{B}_1 (J-1)J \right] - \left[\frac{1}{2} \tilde{\nu}_{nb} - \frac{1}{4} \tilde{\nu}_{nb} \chi_e + \tilde{B}_0 J(J+1) \right] =$$

$$= \left[\tilde{\nu}_{nb} - 2 \tilde{\nu}_{nb} \chi_e \right] + \left[\tilde{B}_1 J^2 - \tilde{B}_1 J - \tilde{B}_0 J^2 - \tilde{B}_0 J \right] =$$

$$= \left[\tilde{\nu}_{nb} (1 - 2\chi_e) \right] + \left[\underbrace{(\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0) J^2}_{<0 \text{ } (\tilde{B}_1 < \tilde{B}_0)} - \underbrace{(\tilde{B}_1 + \tilde{B}_0) J}_{<0} \right] \quad (J \geq 1)$$

$\uparrow \tilde{\nu}_{10}$

$$\bullet \tilde{\nu}_R = \frac{\Delta E_R}{hc} = \frac{E_{1,J+1}}{hc} - \frac{E_{0,J}}{hc} =$$

$$= \left[\frac{3}{2} \tilde{\nu}_{nb} - \frac{9}{4} \tilde{\nu}_{nb} \chi_e + \tilde{B}_1 \underbrace{(J+1)(J+2)}_{[(J+1)+1]} \right] - \left[\frac{1}{2} \tilde{\nu}_{nb} - \frac{1}{4} \tilde{\nu}_{nb} \chi_e + \tilde{B}_0 \underbrace{J(J+1)}_{[(J+1)-1]} \right] =$$

$$= \left[\tilde{\nu}_{nb} - 2 \tilde{\nu}_{nb} \chi_e \right] + \left[\tilde{B}_1 (J+1)^2 + \tilde{B}_1 (J+1) - \tilde{B}_0 (J+1)^2 + \tilde{B}_0 (J+1) \right] =$$

$$= \left[\tilde{\nu}_{nb} (1 - 2\chi_e) \right] + \left[\underbrace{(\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0) (J+1)^2}_{<0 \text{ } (\tilde{B}_1 < \tilde{B}_0)} + \underbrace{(\tilde{B}_1 + \tilde{B}_0) (J+1)}_{>0} \right] \quad (J \geq 0)$$

$\uparrow \tilde{\nu}_{10}$

Besprechung am 09.07.2020

Zusammenfassung:

$$\begin{cases} \tilde{U}_P = \tilde{U}_{10} + (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J^2 - (\tilde{B}_1 + \tilde{B}_0)J & (J \geq 1) \\ \tilde{U}_R = \tilde{U}_{10} + (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)(J+1)^2 + (\tilde{B}_1 + \tilde{B}_0)(J+1) & (J \geq 0) \end{cases}$$

$$\tilde{U}_{10} = \tilde{U}_{\text{vib}}(1 - 2\chi_e) = \tilde{U}_{\text{vib}} - 2\tilde{U}_{\text{vib}}\chi_e$$

$$\tilde{U}_{\text{vib}} = 4138,32 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{U}_{\text{vib}}\chi_e = 89,88 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow \tilde{U}_{10} = 3958,56 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{B}_0 = 20,7615 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{B}_1 = 20,0695 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow \tilde{B}_1 - \tilde{B}_0 = -0,6921 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{B}_1 + \tilde{B}_0 = 40,8310 \text{ cm}^{-1}$$

P-Zweig

$$J = 1 \rightarrow 0 \quad \tilde{U} = 3917,04 \text{ cm}^{-1}$$

$$J = 2 \rightarrow 1 \quad \tilde{U} = 3874,13 \text{ cm}^{-1}$$

$$J = 3 \rightarrow 2 \quad \tilde{U} = 3829,84 \text{ cm}^{-1}$$

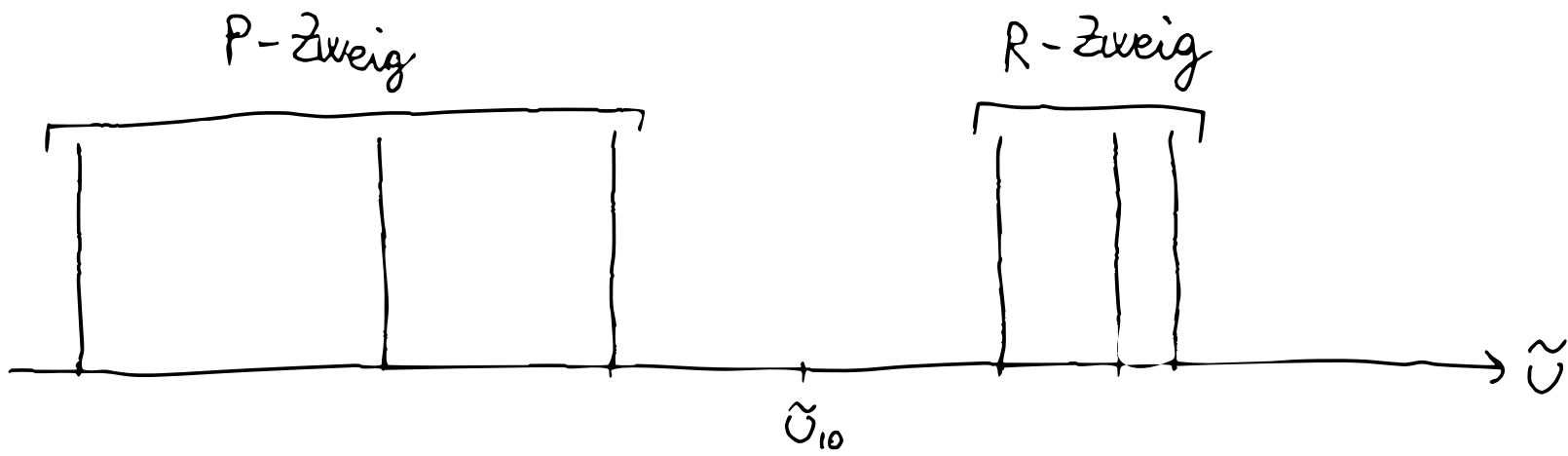
R-Zweig

$$J = 0 \rightarrow 1 \quad \tilde{U} = 3998,70 \text{ cm}^{-1}$$

$$J = 1 \rightarrow 2 \quad \tilde{U} = 4037,45 \text{ cm}^{-1}$$

$$J = 2 \rightarrow 3 \quad \tilde{U} = 4074,82 \text{ cm}^{-1}$$

Besprechung am 09.07.2020



Besprechung am 09.07.2020

2) Atomare Spektrallinien

- a. Berechnen Sie die Wellenlänge der ersten Spektrallinie der Balmer-Serie ($n_1 = 2$) für das Wasserstoff- und das Deuterium-Atom.
- b. Die spektrale Lage der Emissionslinien von Mehrelektronenatomen lässt sich mithilfe des Moseleyschen Gesetzes berechnen (H.G.J. Moseley, *Philos. Mag.* **1914**, 27, 703-713). Dieses ist ähnlich der Rydberg-Formel, wobei die effektive Kernladungszahl Z_{eff} gegeben ist als $Z_{\text{eff}} = Z - S$ mit der Abschirmungskonstante $S \approx 1$ für K_α -Übergänge ($n = 1 \leftarrow 2$).
Bestimmen Sie die Wellenlänge der K_α -Linie von Kupfer ($Z = 29$) und Molybdän ($Z = 42$).

a.

$$E_n = -R \cdot \frac{1}{n^2} \quad [n \geq 1]$$

$$R = \frac{q_e^4 \mu}{8 h^2 \epsilon_0^2}$$

wobei $\mu = \frac{m_e \cdot M}{m_e + M}$

Elektronenmasse Kernmasse

Da $M \gg m$ ist ($\frac{m}{m_e} = 1823$), $\mu \approx m_e$ [$\lim_{M \rightarrow +\infty} \mu = m_e$]

$$R_\infty = \frac{q_e^4 \cdot m_e}{8 h^2 \epsilon_0^2} = 13,6057 \text{ eV} \quad (\text{Rydberg-Energie})$$

$$R = \frac{R_\infty}{m_e} \cdot \mu \quad \frac{m_e}{\mu} = m_e \frac{m_e + M}{m_e \cdot M} = \frac{m_e + M}{M} = 1 + \frac{m_e}{M}$$

$$\Rightarrow R = \frac{R_\infty}{m_e/\mu} = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{M}}$$

$$R(^1\text{H}) = 13,5982 \text{ eV}$$

$$R(^2\text{H}) = 13,6020 \text{ eV}$$

Besprechung am 09.07.2020

Balmer - Serie: $n=2 \rightarrow n'$ ($n' \geq 3$)

$$E_2 = -R \cdot \frac{1}{2^2}, \quad E_{n'} = -R \cdot \frac{1}{(n')^2}$$

$$\Delta E = E_{n'} - E_2 = R \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n')^2} \right)$$

$$\text{Erste Linie (H}_\alpha\text{): } n'=3 \rightarrow \Delta E = R \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{hc}{\lambda_{\text{em}}}$$

$$\rightarrow \lambda_{\text{em}}(^1\text{H}) = 656,47 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{em}}(^2\text{H}) = 656,29 \text{ nm}$$

b.Wasserstoffähnliche Atome: Kernladung = $Z \cdot q_e$ (Z : Kernladungszahl)

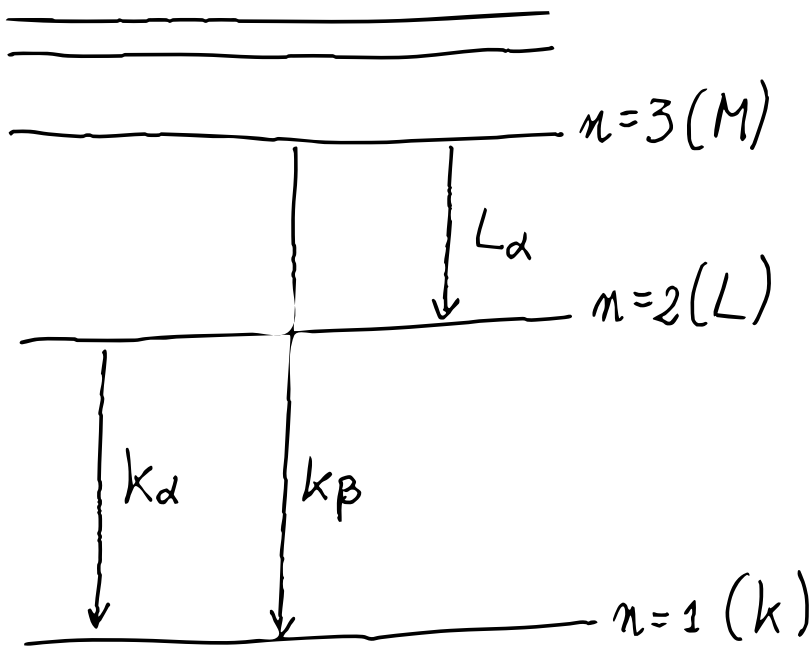
$$R_\infty = \frac{q_e^4 \cdot m_e}{8 h^2 \epsilon_0^2} \rightarrow \frac{(q_e)^2 (Z q_e)^2 \cdot m_e}{8 h^2 \epsilon_0^2} = Z^2 \frac{q_e^4 m_e}{8 h^2 \epsilon_0^2} = Z^2 R_\infty$$

$$(M \gg m_e \Rightarrow \mu \simeq m_e \Rightarrow R \simeq R_\infty)$$

$$\text{Moseleysches Gesetz: } \Delta E_{n_2 \leftarrow n_1} = Z_{\text{eff}}^2 R_\infty \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

wobei $Z_{\text{eff}} = Z - S$ (S : Abschirmungskonstante)

Besprechung am 09.07.2020



$$K_\alpha: S \approx 1 \quad (L_\alpha: S \approx 7,4)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{1 \leftarrow 2} &= Z_{\text{eff}}^2 R_\infty \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = Z_{\text{eff}}^2 R_\infty \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{4} \right) = \frac{3}{4} Z_{\text{eff}}^2 R_\infty \\ &= \frac{3}{4} (Z-1)^2 R_\infty = \frac{hc}{\lambda_{\text{em}}} \end{aligned}$$

$$\text{Cu: } Z=29 \rightarrow \lambda_{\text{em}} = 1,550 \text{ \AA} \quad (\lambda_{\text{em}}^{\text{exp}} = 1,549 \text{ \AA})$$

$$\text{Mo: } Z=42 \rightarrow \lambda_{\text{em}} = 0,723 \text{ \AA} \quad (\lambda_{\text{em}}^{\text{exp}} = 0,721 \text{ \AA})$$

Besprechung am 09.07.2020

3) Termsymbole und elektronische Übergänge

- a. Die Elektronenkonfiguration eines angeregten Zustandes von Quecksilber ist gegeben als $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1 6p^1$.
- Stellen Sie die Termsymbole auf.
 - Ist eine optische Anregung aus dem Grundzustand $([\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2)$ in den gegebenen Zustand möglich?
- b. Stellen Sie die Termsymbole für die Elektronenkonfiguration $s^2 p^2$ auf und bestimmen Sie, welches das energetisch günstigste ist.

Mehrelektronensysteme: $\{\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_n\}, \{\vec{l}_1, \vec{l}_2, \dots, \vec{l}_n\}$

Russel - Saunders - Kopplung: $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i, \vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \left\{ \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \right.$
(L-S-Kopplung)

(Annahme: schwache Spin-Bahn-Kopplung zwischen $\vec{S}_i$ und $\vec{l}_i$)

Für zwei Elektronen: $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2, \vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$; Summen von Vektoren $\rightarrow$ kompliziert! Arbeitet man lieber mit den Z-Projektionen $m_{L,i}$ und $m_{S,i} \rightarrow M_L = \sum_i m_{L,i}, M_S = \sum_i m_{S,i}$.

• Termsymbol: $^{2S+1}L_J$ $\left(\begin{array}{cccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ & S & P & D & F & G \end{array} \right)$
 $\uparrow$
 $J: L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$

(Beispiel: $L=2, S=1 \rightarrow J \in \{3, 2, 1\} \rightarrow {}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1$)

Besprechung am 09.07.2020

Verfahren

1. Alle erlaubten Mikrozustände werden gebildet.

(Beispiel: für p^2 $\uparrow\downarrow$ — —, $\uparrow\uparrow$ —, $\uparrow\downarrow$ —, ...)

2. Für jeden Mikrozustand werden $M_L = \sum_i m_{L,i}$, $M_S = \sum_i m_{S,i}$ gebildet.

(Beispiel: $\uparrow\downarrow$ — — $m_{S,1} = +1/2$, $m_{S,2} = -1/2$, $m_{L,1} = 1$, $m_{L,2} = 1$
 $\Rightarrow M_S = +1/2 - 1/2 = 0$, $M_L = 1 + 1 = 2$

$\uparrow\uparrow$ — — $m_{S,1} = +1/2$, $m_{S,2} = +1/2$, $m_{L,1} = 1$, $m_{L,2} = 0$
 $\Rightarrow M_S = +1/2 + 1/2 = 1$, $M_L = 1 + 0 = 1$)

3. Die Mikrozustände werden in einer Tabelle nach ihren M_L - und M_S -Werten gruppiert.

4. Man entnimmt der Tabelle die größten Werte für M_L und den zugehörigen größten M_S -Wert und bildet daraus das entsprechende Termsymbol.

(Beispiel: $M_L^{\max} = 2$, $M_S = 0 \Rightarrow$ es muss einen 1D -Term geben
 $M_L^{\max} = 1$, $M_S = 1 \Rightarrow$ es muss einen 3P -Term geben)

Besprechung am 09.07.2020

5. Die aus dem Termsymbol resultierenden M_L - und M_S -Werte werden aus der Tabelle entfernt.

(Beispiel: $^1D \rightarrow S=0, L=2 \rightarrow M_S=0, M_L=+2, +1, 0, -1, -2$

$^3P \rightarrow S=1, L=1 \rightarrow M_S=+1, M_L=+1$

+1	0
+1	-1
0	+1
0	0
0	-1
-1	+1
-1	0
-1	-1

}

$(2S+1) \times (2L+1)$
 Mikrozustände,
 die dem Termsymbol
 gehören

6. Mit den verbleibenden Mikrozuständen werden 4. und 5. wiederholt, bis alle möglichen Terme abgeleitet sind.

7. Jedem Termsymbol werden die erlaubten J -Werte zugewiesen.

(Beispiel: d^2 -Elektronenkonfiguration

$^3F \rightarrow S=1, L=3 \rightarrow J=4, 3, 2 \rightarrow ^3F_4, ^3F_3, ^3F_2$

$^3P \rightarrow S=1, L=1 \rightarrow J=2, 1, 0 \rightarrow ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

$^1G \rightarrow S=0, L=4 \rightarrow J=4 \rightarrow ^1G_4$

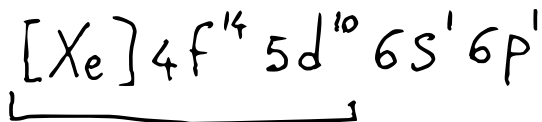
$^1D \rightarrow S=0, L=2 \rightarrow J=2 \rightarrow ^1D_2$

$^1S \rightarrow S=0, L=0 \rightarrow J=0 \rightarrow ^1S_0$)

Besprechung am 09.07.2020

a.

i.



Volle Schalen $\rightarrow S=0, L=0 \rightarrow$ tragen zu den gesamten Drehimpulsen L und S nicht bei

$$\Rightarrow \simeq s^1 p^1$$

Termensymbole: $^3P, ^1P$ (s. nächste Seite)

$$^3P: S=1, L=1 \rightarrow J=2, 1, 0 \Rightarrow ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$$

$$^1P: S=0, L=1 \rightarrow J=1 \Rightarrow ^1P_1$$

$$\Rightarrow ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1P_1 \quad (\text{insgesamt } 5+3+1+3 = 12 \text{ Mikrozustände})$$

$\uparrow$
 $2J+1$

ii.

$$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 \rightarrow \text{volle Schalen} \rightarrow S=0, L=0 \Rightarrow ^1S_0$$

$\rightarrow$ Auswahlregeln für die optische Anregung:

$$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1 \text{ außer } J=0 \rightarrow 0$$

$$^1S_0 \rightarrow ^1P_1: \Delta S = 0, \Delta L = 1, \Delta J = 1 \Rightarrow \underline{\underline{\text{erlaubt}}}$$

Besprechung am 09.07.2020

s		p						$M_S = \sum_i$	
$m_L = 0$		$m_L = +1$		$m_L = 0$		$m_L = -1$		$\downarrow$	$\downarrow$
$m_S = +\frac{1}{2}$	$m_S = -\frac{1}{2}$	$m_S = +\frac{1}{2}$	$m_S = -\frac{1}{2}$	$m_S = +\frac{1}{2}$	$m_S = -\frac{1}{2}$	$m_S = +\frac{1}{2}$	$m_S = -\frac{1}{2}$	M_S	M_L
X		X						1	1
X			X					0	1
X				X				1	0
X					X			0	0
X						X		1	-1
X							X	0	-1
	X	X						0	1
	X		X					-1	1
	X			X				0	0
	X				X			-1	0
	X					X		0	-1
	X						X	-1	-1

Klassifizierung der Mikrozustände
nach den M_L - und M_S -Werten

	+1	1	2	1
M_L	0	1	2	1
	-1	1	2	1
		+1	0	-1
			M_S	

$-3P \rightarrow$

	+1	0	1	0
M_L	0	0	1	0
	-1	0	1	0
		+1	0	-1
			M_S	

$M_S = 0, M_L = 0, \pm 1$

$\downarrow$
 $\boxed{^1P}$
 $\downarrow$

$S^1P^1: ^3P + ^1P$

$M_L = +1, M_S = +1$

2 Mikrozustände
mit $M_S = 0, M_L = -1$

Da $M_L \in \{+L, +L-1, \dots, -L\}$ und

$M_S \in \{+S, +S-1, \dots, -S\}$ muss es einen Term geben mit $L=1$ und $S=1 \Rightarrow \boxed{^3P}$.

9 Mikrozustände werden berücksichtigt: $m_L \in \{+1, 0, -1\}, m_S \in \{+1, 0, -1\}$.

Besprechung am 09.07.2020

b.

$$s^2 p^2 \approx p^2 \quad (s^2: \text{volle Schale})$$

Termensymbole: $^1D, ^3P, ^1S$ (s. nächste Seite)

$$^1D: S=0, L=2 \rightarrow J=2 \rightarrow ^1D_2$$

$$^3P: S=1, L=1 \rightarrow J=2, 1, 0 \rightarrow ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$$

$$^1S: S=0, L=0 \rightarrow J=0 \rightarrow ^1S_0$$

$$\Rightarrow ^1D_2, ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1S_0$$

→ Grundzustand: Hundsche Regeln

1. Maximales S .

↳ 2. Bei gleichem S : maximales L .

↳ 3. Bei gleichem L :

- falls Schale weniger als halbvoll $\rightarrow J = |L - S|$
(minimales J).

- falls Schale mehr als halbvoll $\rightarrow J = L + S$
(maximales J).

• p : max. 6 Elektronen $\rightarrow p^2$: weniger als halbvoll

$\Rightarrow$ Grundzustand der p^2 -Elektronenkonfiguration: $\boxed{^3P_0}$.

Besprechung am 09.07.2020

p							
$m_L = +1$		$m_L = 0$		$m_L = -1$		M_S	M_L
$m_S = +\frac{1}{2}$	$m_S = -\frac{1}{2}$	$m_S = +\frac{1}{2}$	$m_S = -\frac{1}{2}$	$m_S = +\frac{1}{2}$	$m_S = -\frac{1}{2}$		
X	X					0	2
X		X				1	1
X			X			0	1
X				X		1	0
X					X	0	0
	X	X				0	1
	X		X			-1	1
	X			X		0	0
	X				X	-1	0
		X	X			0	0
		X		X		1	-1
		X			X	0	-1
			X	X		0	-1
			X		X	-1	-1
				X	X	0	-2

$$M_S = \sum_i m_{S,i}$$

$$M_L = \sum_i m_{L,i}$$

$-^1D$ ($L=2, S=0$)				
M_L	+2	0	1	0
	+1	1	2	1
	0	1	3	1
	-1	1	2	1
	-2	0	1	0
	+1	0	-1	
M_S				

$-^3P$ ($L=1, S=1$)				
M_L	+2	0	0	0
	+1	1	1	1
	0	1	2	1
	-1	1	1	1
	-2	0	0	0
	+1	0	-1	
M_S				

$-^1S$ ($L=0, S=0$)				
M_L	+2	0	0	0
	+1	0	0	0
	0	0	1	0
	-1	0	0	0
	-2	0	0	0
	+1	0	-1	
M_S				

$$\Rightarrow (L=0, S=0)$$

$$P^2: \\ ^1D + ^3P + ^1S$$

$M_S = +1, M_L = -2$:
Pauli-verboten

↑↑

$M_L = -2, S = 0$:

es muss einen Term geben mit $L=2, S=0 \Rightarrow ^1D$