

# Eigenschaften des Photons

Energie	$h\nu$ ( $h = \text{Plancksche Konstante} = 6,6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ )
Impuls	$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$
Geschwindigkeit	$c$
Ruhemasse	$0$
Relativistische Masse	$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{p}{c}$
Eigendrehimpuls (Spin)	$1 \hbar = \frac{1h}{2\pi}$

Das Photon ist das Energiequant der elektromagnetischen Wellen, d.h. Licht hat wie von Einstein postuliert nicht nur Wellencharakter, sondern auch Teilchencharakter mit den oben angegebenen Eigenschaften (Einstein bekam den Nobelpreis für den photoelektrischen Effekt und nicht wie gemeinhin angenommen für die Relativitätstheorie).

---

---

**Teilchencharakter des Photons aus:**

**Photoeffekt**

**Comptonstreuung**

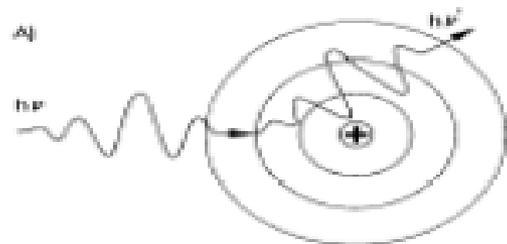
**Gravitation**

**Plancksche Temperaturstrahlung**

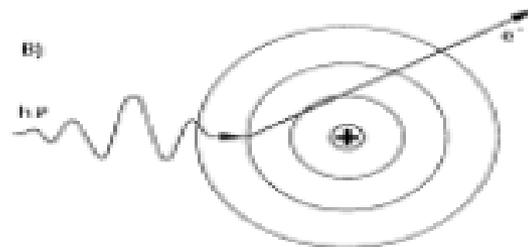
**Wellencharakter des Elektrons aus:**

**Interferenz bei Beugung an Kristallen  
oder Doppelspalt**

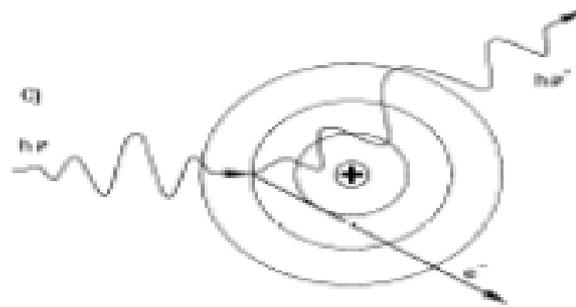
# Wechselwirkung zwischen Photonen und Materie



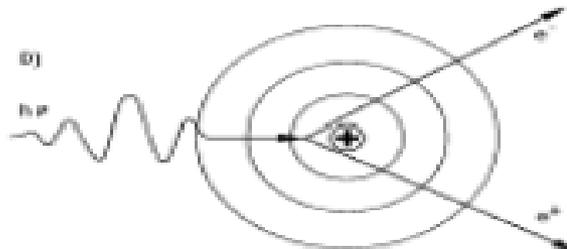
A) Kohärente Streuung



B) Photoeffekt

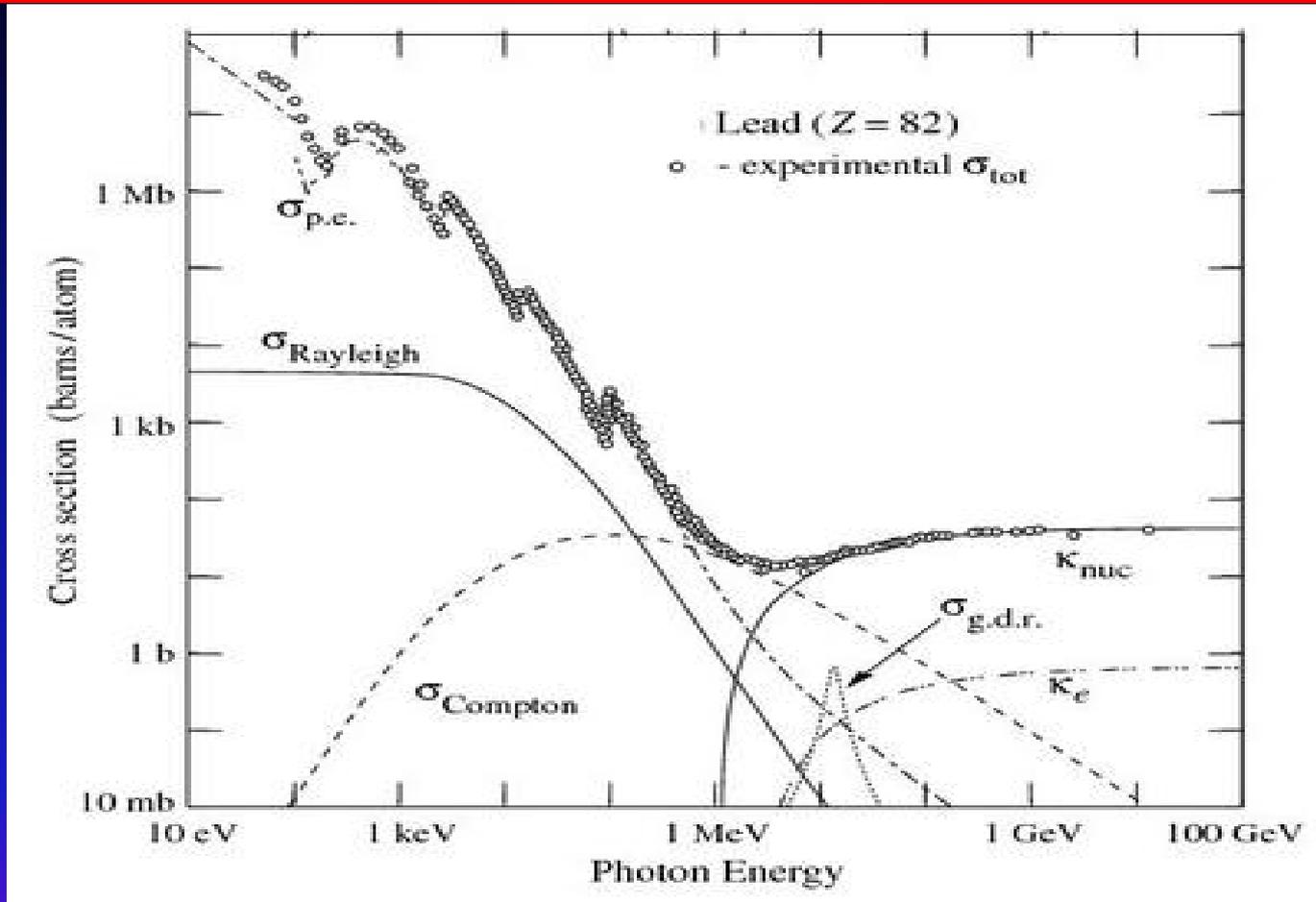


C) Compton-Effekt



D) Paarbildung

# Wechselwirkungen zwischen Photonen und Materie



$\sigma_{\text{pe}}$  Photoeffekt;  $\sigma_{\text{Rayleigh}}$  Rayleighstreuung;  $\sigma_{\text{Compton}}$  Comptonstreuung;  $\kappa_{\text{nuc}}$  Paarproduktion im Kernfeld;  
 $\kappa_{\text{e}}$  Paarproduktion im Elektronenfeld;  $\sigma_{\text{gdr}}$  Absorption des Photons vom Kern  
(Quelle: <http://physics.nist.gov/PhysRefData>)

# De-Broglie Beziehung

---

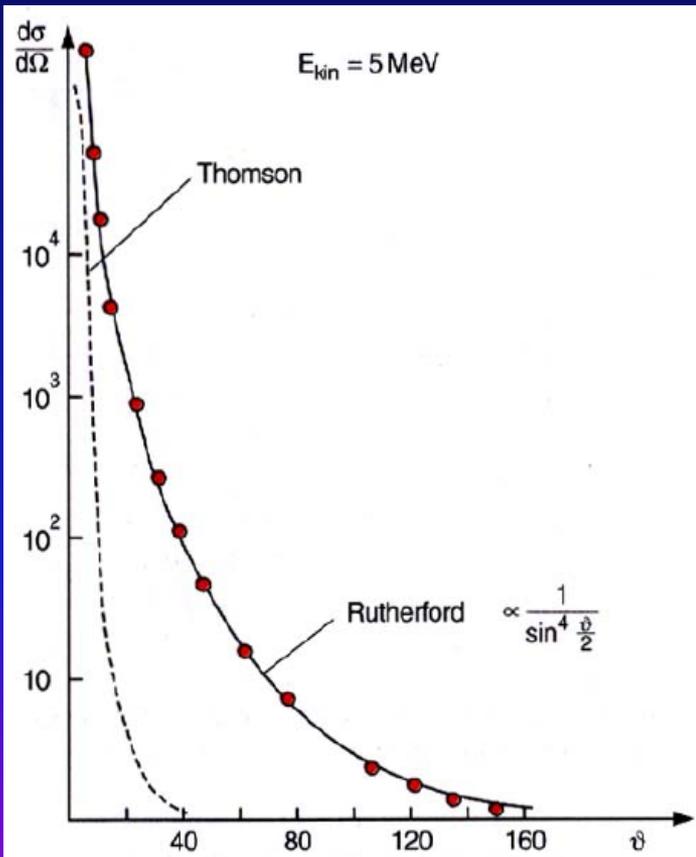
Photon:  $E=hc/\lambda$  und  $E^2=p^2c^2+m^2c^4$   
Daher: für  $m=0$  gilt:  $E=pc=hc/\lambda$  oder

$$p=h/\lambda \text{ (de Broglie)}$$

Um Interferenzen der Elektronen zu erklären postulierte de Broglie das diese Beziehung auch für Teilchen gilt!

# Winkelabhängigkeit der Rutherford-Streuung

Interpretation: Masse von Goldatom *schwerer* als Masse von  $^4\text{He}$  Atom und diese Masse ist konzentriert in einem Kern mit einem Radius  $R$  von ca.  $10^{-12}$  cm mit Ladung  $Ze$ .



Rutherford konnte zeigen, dass die  $1/\sin^4(\theta/2)$  Abhängigkeit der Winkelverteilung gerade die Coulomb Streuung an einer punktförmigen Ladung entspricht.

$$\text{Coulombkraft: } F_C = \frac{(Ze)(2e)}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$Ze$  = Ladung des Kerns  
 $2e$  = Ladung des He-Atoms

# Vollständiges Termschema des H-Atoms

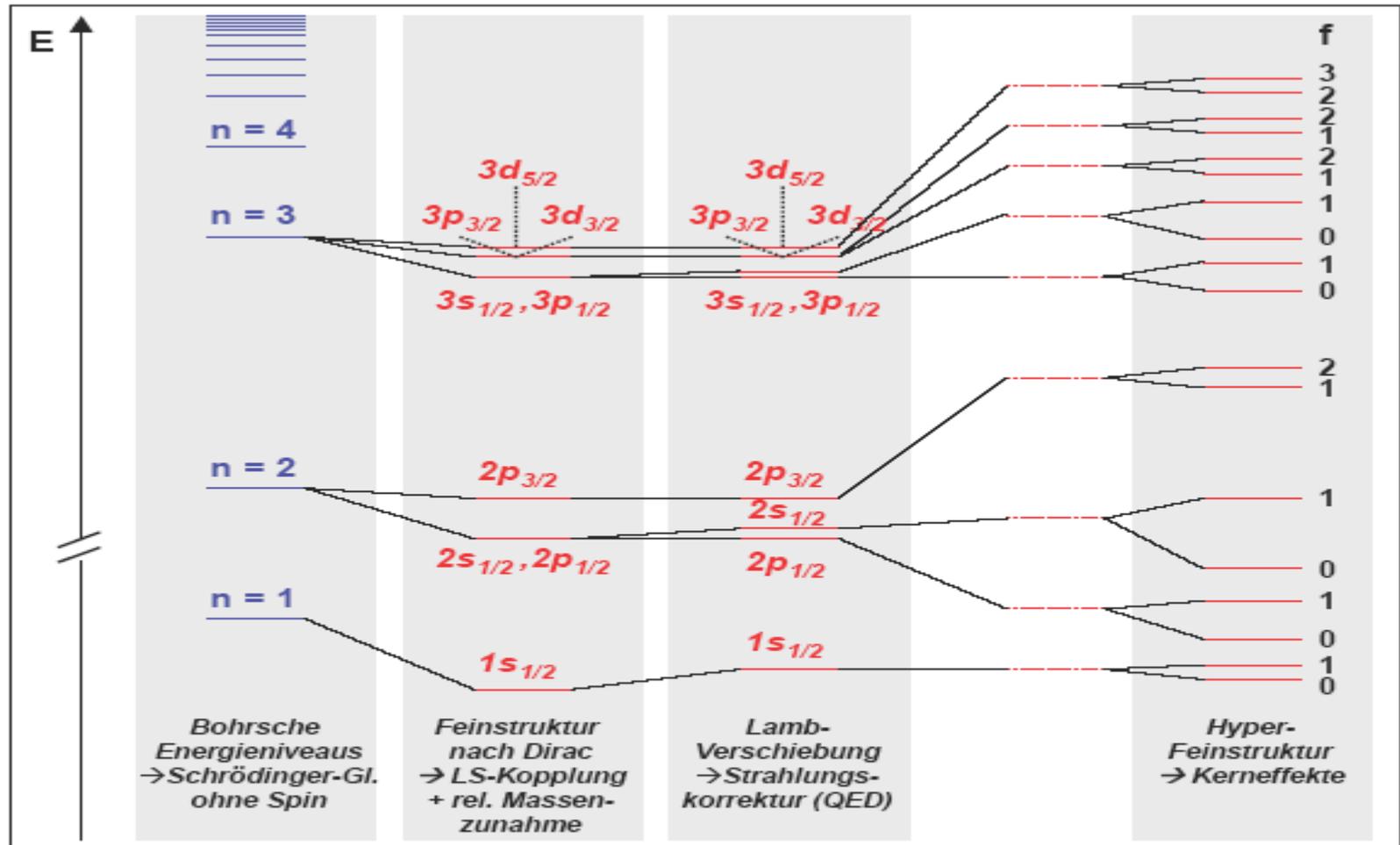
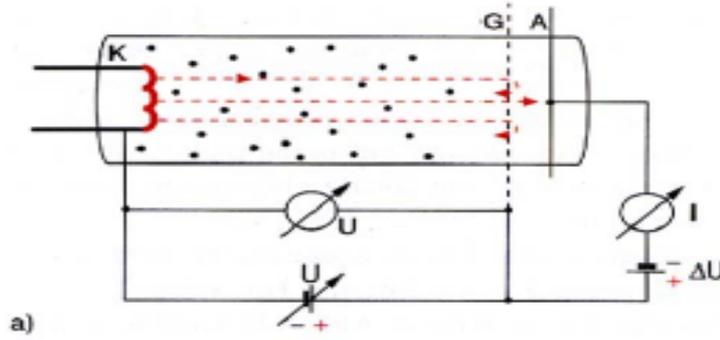
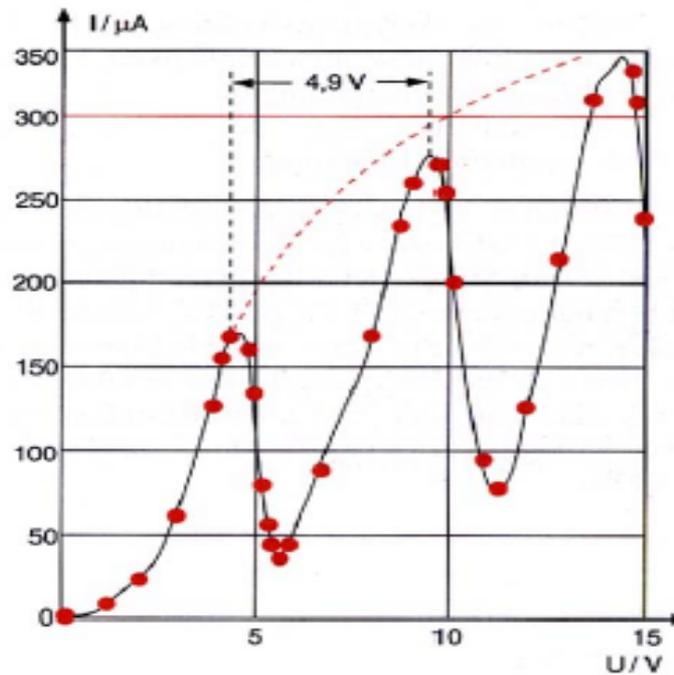


Abbildung 4.19: Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms mit allen bisher bekannten Wechselwirkungen. Die Fein- und Hyperfeinstruktur, sowie die Lamb-Shift sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

# Frank-Hertz Versuch beweist Energie Quantelung der Energieniveaus



**Franck-Hertz-Versuch. (a) Experimentelle Anordnung. (b) Verlauf des Elektronenstroms  $I_e(U)$  als Funktion der Beschleunigungsspannung in einer Röhre mit Quecksilberdampf.**



Ursache: inelastische Stöße d. Elektronen mit Hg-Atomen - führen zu Anregung der Atome gemäß:  $e^- + Hg \rightarrow Hg^*(E_a) + e^- - \Delta E_{kin}$

mit  $\Delta E_{kin} \approx E_a$  Elektronen geben  $\Delta E_{kin} \approx E_a$  als  $E_a$  an Hg-Atom ab - Energieverlust des Elektrons - El. kann  $-\Delta U$  nicht überwinden.

Elastische Stöße: Elektron kann max.  $m_e/m_{Hg} \approx 10^{-5}$  abgeben.

Nur elastische Stöße  $I(U)$  - gestrichelte Verlauf.

Bei höherer Beschleunigungsspannung - mehrere inelastische Stöße möglich.

# Auswahlregeln für erlaubte Übergänge

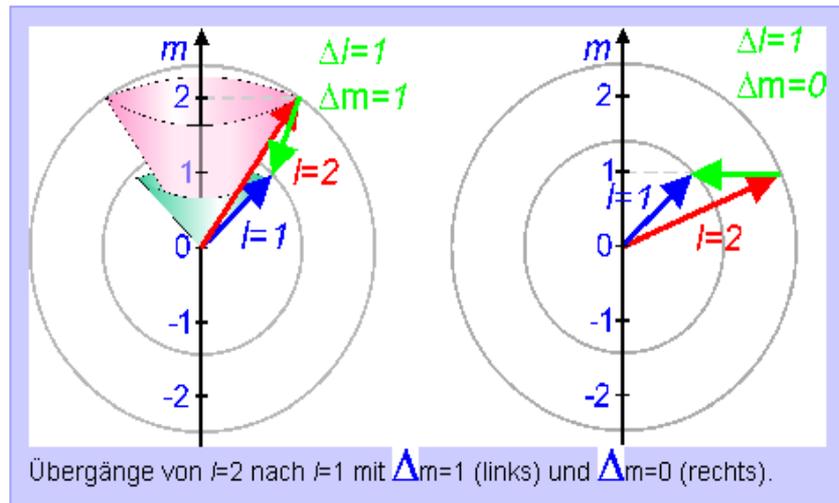
## Spektroskopische Nomenklatur

$l$	0	1	2	3	4	5
Symbol	s	p	d	f	g	h
Entartung	1	3	5	7	9	11

Zu jedem Wert des Drehimpulses gibt es  $2l+1$  Zustände gleicher Energie: Die Zustände sind  $2l+1$ -fach **entartet**.

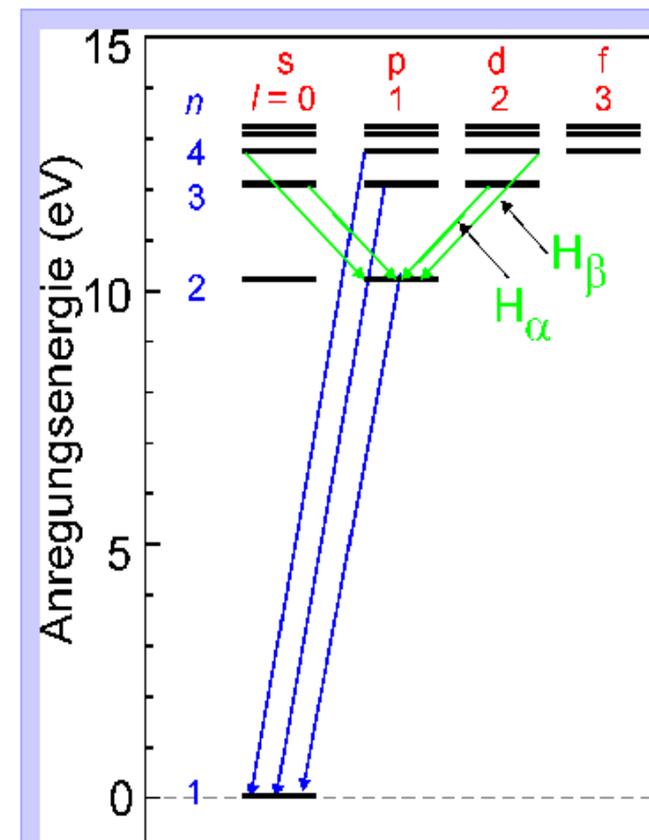
Übergänge unterliegen den **Auswahlregeln**

- ▶  $\Delta l = \pm 1$
- ▶  $\Delta m = 0, \pm 1$



Das **Termschema des Wasserstoffatoms** mit diskreten Energieeigenwerten:

$$E_n = - \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$



# Räumliche Einstellung eines Drehimpulses

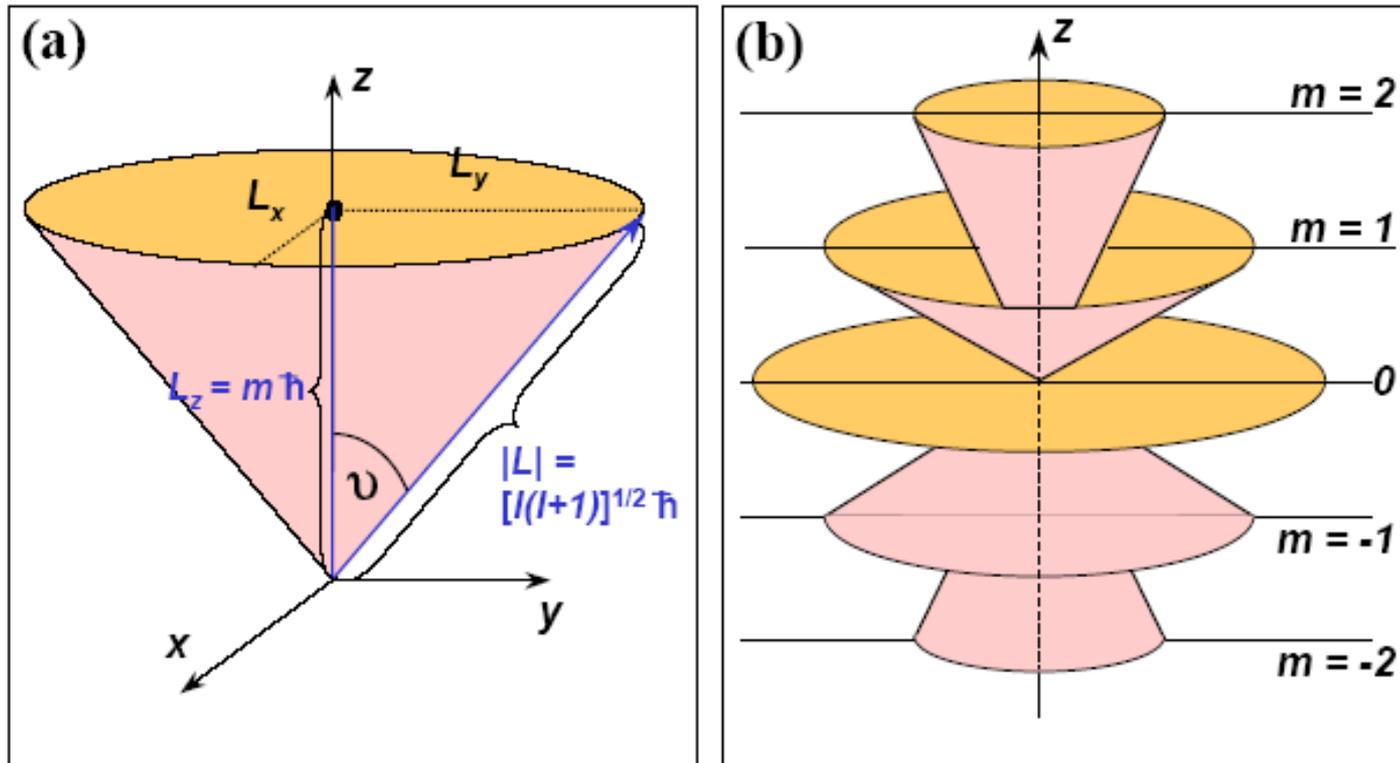


Abbildung 3.11: (a) Räumliche Einstellung eines Drehimpulses. (b) Einstellmöglichkeiten des Drehimpulses  $\mathbf{L}$  mit der Quantenzahl  $l = 2$ .  $L_x$  und  $L_y$  sind unbestimmbar, nachdem  $|L|$  und  $L_z$  festgelegt wurden und liegen auf Kegelmänteln.

**Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators sind die Kugelflächenfunktionen. Für jedes Paar Quantenzahlen  $l, m$  gibt es eine eigene Funktion  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$**

# Vektormodell für $J=L+S$

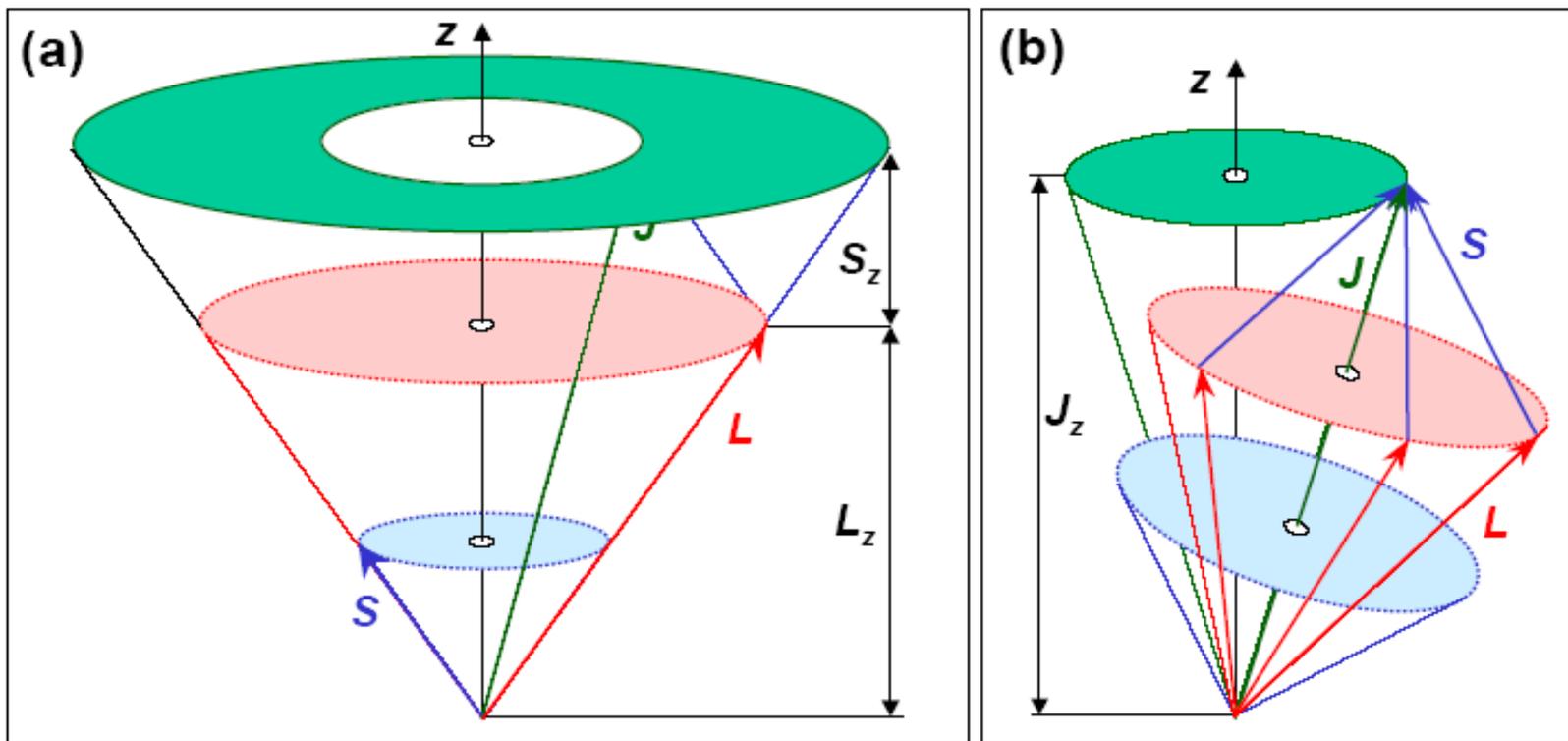


Abbildung 4.3: Vektormodell der Kopplung des Bahndrehimpulses  $\mathbf{L}$  und des Spins  $\mathbf{S}$  zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$ . In (a) ist der Zustand charakterisiert durch die Quantenzahlen  $(m, l, s, m_s)$  und ist damit Eigenzustand zu den Operatoren  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{S}}^2$ ,  $\hat{L}_z$  und  $\hat{S}_z$ . Im Vektormodell kommt dies dadurch zum Ausdruck, dass sowohl  $\mathbf{L}$  als auch  $\mathbf{S}$  um die  $z$ -Achse präzedieren.  $\mathbf{J}^2$  ist damit nicht definiert, wohl aber  $J_z$ , d.h. der Gesamtdrehimpuls besitzt eine feste Projektion auf die  $z$ -Achse. In (b) präzedieren sowohl  $\mathbf{L}$  als auch  $\mathbf{S}$  um die Richtung des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$ . Damit ist weder die Projektion von  $\mathbf{L}$  noch von  $\mathbf{S}$  auf die  $z$ -Achse fest, d.h.  $m$  und  $m_s$  sind keine guten Quantenzahlen mehr. Hingegen ist die Projektion von  $\mathbf{J}$  auf die  $z$ -Achse fest. Der Zustand kann also durch die Quantenzahlen  $(j, m_j, l, s)$  charakterisiert werden.

# Zusammenfassung Spin des Elektrons

Eigenschaften des Elektrons:

- Spinquantenzahl  $s=1/2$
- innerer Drehimpuls (Spin)  $S = (s(s+1))^{1/2}$
- magnetische Spinquantenzahl  $m_s = \pm 1/2$

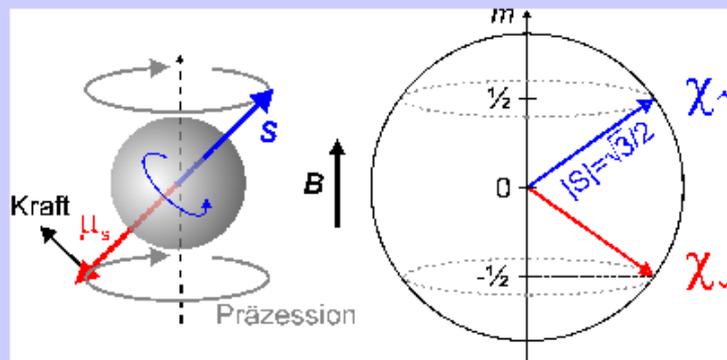
Magnetisches Moment des Elektrons

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_e} \vec{S} = -g_s \mu_B \vec{S} / \hbar$$

mit dem **G-Faktor**  $g_s = 2.0024$

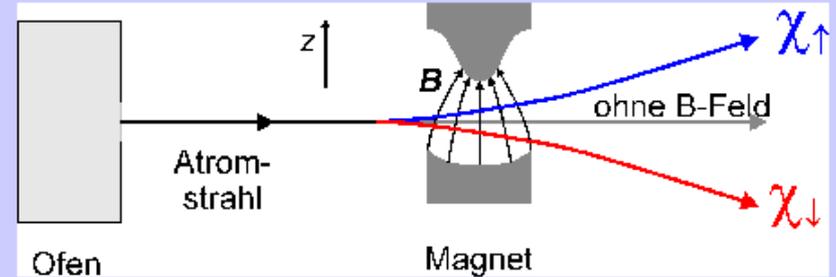
Die Wellenfunktion des Elektrons im H-Atom wird um den Spinanteil  $\chi$  ergänzt, die nur 2 Werte annimmt

$$\Psi_{nlm m_s} = R_{nl} Y_l^m \chi_{m_s}$$



Der Spin kann als Rotation des Elektrons um die eigene Achse aufgefasst werden (links), wobei das Elektron allerdings punktförmig ist! Im Magnetfeld kann sich der Spin in zwei Positionen ausrichten (rechts). Dann bewirkt das Drehmoment eine Präzessionsbewegung.

Stern-Gerlach-Experiment



Ein Strahl aus wasserstoffähnlichen Atomen spaltet in einem Magnetfeldgradienten in zwei nach der magnetischen Spinquantenzahl getrennte Strahlen auf.

Erklärung

auf magnetisches Moment wirkt die Kraft  $\Rightarrow$

$$F_z = -\mu_z \frac{dB}{dz} = g_s \frac{em_s \hbar}{m_e} \frac{dB}{dz}$$

dies führt zur Ablenkung des Strahls in Abhängigkeit von der magnetischen Spinquantenzahl.

Im Magnetfeld erzeugt das magnetische Moment ein Drehmoment, das wie beim Kreisel zu einer **Präzessionsbewegung** mit der **Larmor-Frequenz** führt:

$$\omega_L = \frac{\vec{p}_m \times \vec{B}}{L_z} = \frac{p_m B}{L} = \frac{\mu_s B}{S} = \frac{2g_s}{\hbar} B$$

# Zusammenfassung Spin-Bahn-Kopplung

Gesamtdrehimpuls des Elektrons setzt sich aus Spin- und Bahnanteil vektoriell zusammen:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Es gelten die quantenmechanischen Eigenschaften:

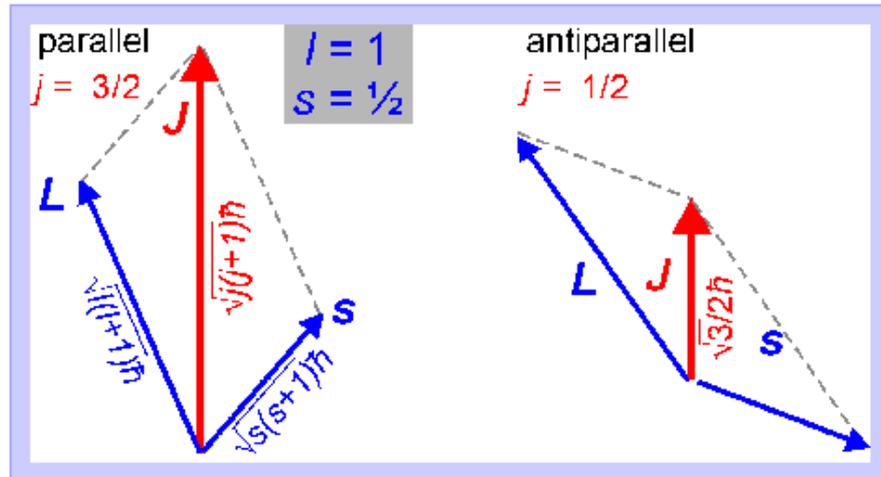
$$J^2 = j(j+1)\hbar^2$$

$$J_z = m_j \hbar$$

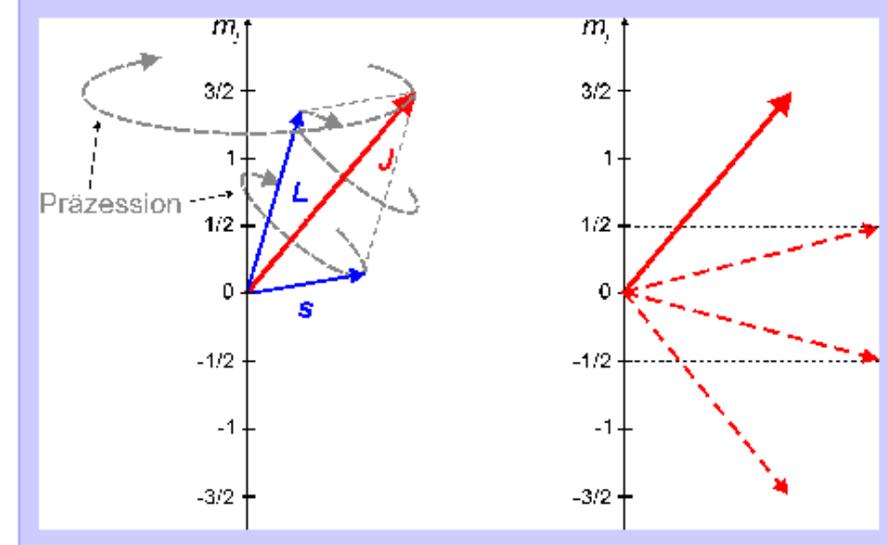
$$-j \leq m_j \leq j$$

Beim H-Atom kann die Gesamtspinquantenzahl je nach Kopplung zwei Werte annehmen:

- ▶ parallel:  $j=l+1/2$
- ▶ antiparallel:  $j=l-1/2$



Die Zustände sind  $2j+1$ -fach entartet.



Gleichzeitig scharf gemessen können werden:

- ▶ Bahndrehimpuls  $L^2 = l(l+1)\hbar^2$
- ▶ Gesamtdrehimpuls  $J^2 = j(j+1)\hbar^2$
- ▶ Projektion des Gesamtdrehimpulses  $J_z = m_j \hbar$

Nicht scharf messbar sind die

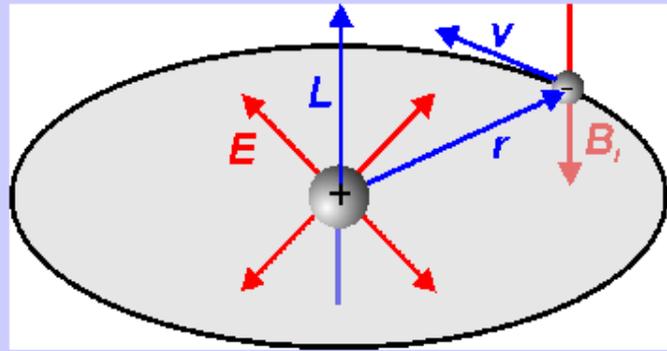
- ▶ Projektion des Bahndrehimpulses  $m_l$
- ▶ Projektion des Spins  $m_s$

Für Übergänge muss gelten:  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta j = 0, \pm 1$ ,  $\Delta m_j = 0, \pm 1$ .  $\Delta j = 0$  (Spin-flip) ist unwahrscheinlicher.

# Energieverschiebung durch Spin-Bahn-Kopplung

Bohr-Atommodell: Im  $E$ -Feld des Kerns bewegtes Elektron sieht  $B$ -Feld:  $\Rightarrow$

$$B_l = \frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r^3}$$



Quantenmechanische Rechnung ergibt zusätzlichen **Thomas-Faktor** 1/2. Mit Coulomb-Feld:

$$B_l = -\frac{1}{2} \frac{\mu_0 e}{4\pi m_e r^3} \vec{L}$$

Es folgt die LS-Wechselwirkungsenergie  $\Rightarrow$

$$E_{ls} = -\mu_s B_l = \frac{\mu_0 e}{8\pi m_e^2 r^3} \vec{S} \vec{L}$$

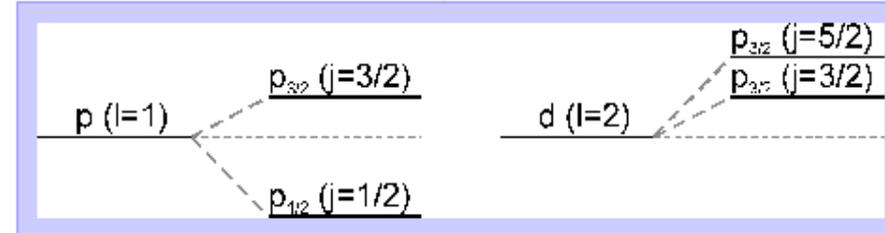
Mit  $J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L}\vec{S}$  und

$$\langle r^{-3} \rangle = \int r^{-3} |\psi|^2 d^3r$$

folgt eine **Niveaushiftung** um

$$E_{ls} \sim \frac{Z^4 (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

Alle Niveaus außer  $l = 0$  spalten in **Doubletten** auf



Bei LS-Kopplung wird Zustand durch die Quantenzahlen  $n l j m_j$  beschrieben.  $m_l$  und  $m_s$  sind unbestimmt.

Spektroskopische **Nomenklatur**:  $n^{2s+1} l_j$

- ▶  $3^2 d_{5/2}$  ( $n=3, s=1/2, l=2, j=5/2$ )
- ▶  $1^2 s_{1/2}$  ( $n=1, s=1/2, l=0, j=1/2$ )

# Der anomale Zeeman-Effekt (mit Spin) (= Normalfall!)

Gesamt magnetisches Moment aus Spin und Bahnanteil:

$$\vec{\mu}_j = -\frac{e}{2m_e}(\vec{L} + g_s\vec{S})$$

Wegen Präzession um  $\mathbf{J}$  ist nur die Projektion relevant

$$\langle \vec{\mu}_j \rangle = \frac{\vec{\mu}_j \vec{J}}{J} = g_j \mu_B \mathbf{J} / \hbar$$

mit dem Landé-Faktor

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

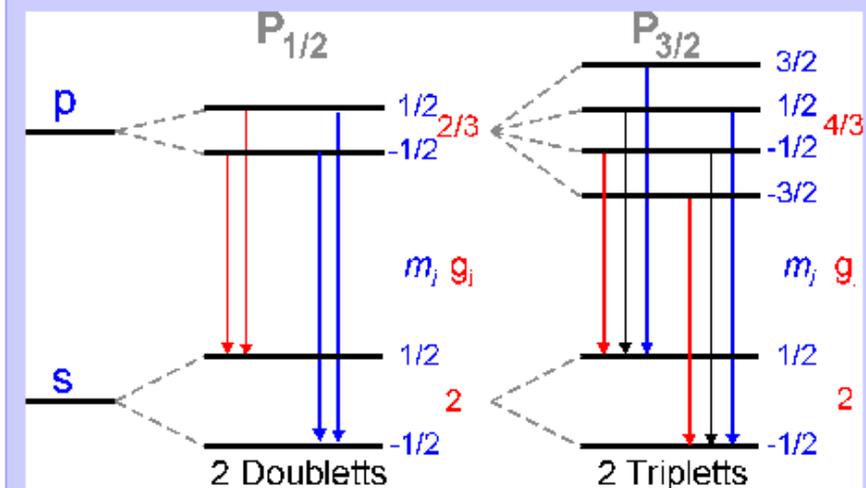
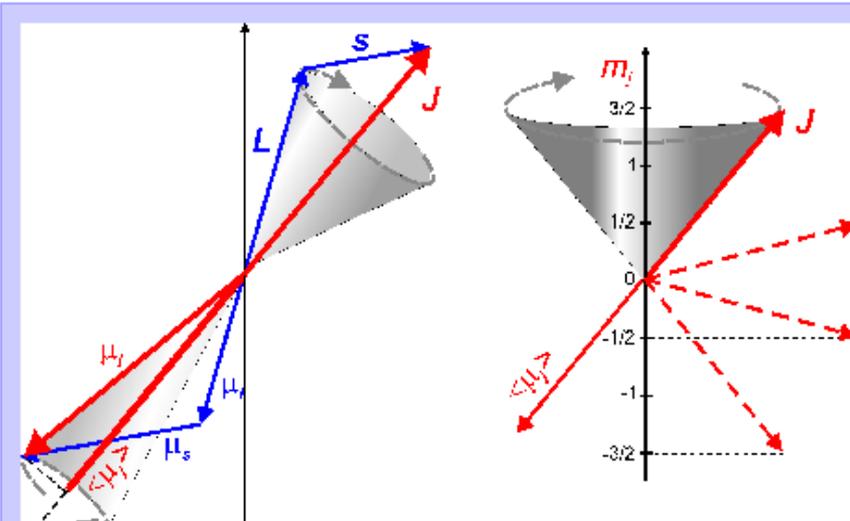
Linienaufspaltung im Magnetfeld analog zu  $\Rightarrow$

$$E_{m_j} = -\langle \vec{\mu}_j \rangle \vec{B} = \mu_B g_j m_j B$$

wegen  $g_j$  hängt die Aufspaltung von  $j$  ab.

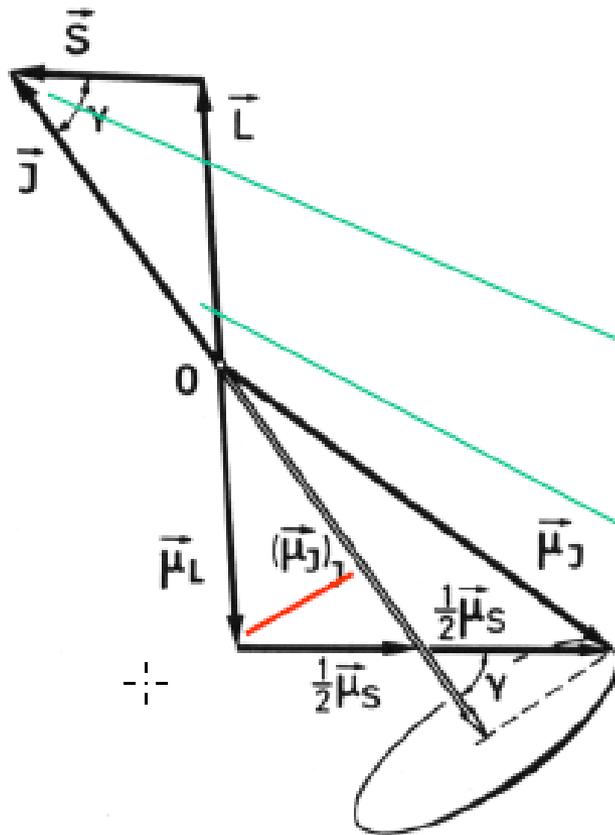
Beispiele:

- ▶  $s=0, j=l \Rightarrow g_j=1$
- ▶  $l=0, j=s \Rightarrow g_j=2$
- ▶  $l=1, j=1/2 \Rightarrow g_j=2/3$
- ▶  $l=1, j=3/2 \Rightarrow g_j=4/3$



Anomaler Zeeman-Effekt durch Aufspaltung von Linien durch externes Magnetfeld (vgl.  $\Rightarrow$ ) Auswahlregel für Übergänge gelten nach  $\Rightarrow$ .

# Berechnung des Landé-Faktors



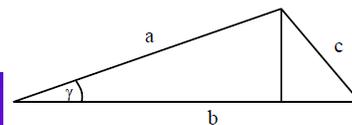
$$\left( \vec{\mu}_J \right)_J$$

setzt sich zusammen aus Beiträgen von  $\vec{\mu}_L$  und  $\vec{\mu}_S$

$$\vec{\mu}_j = -\frac{e}{2m_e} (\vec{L} + g_s \vec{S}) \quad \langle \vec{\mu}_j \rangle = \frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{J}}{J}$$

$$\cos(\angle \vec{S}, \vec{J}) = -\frac{L(L+1) - J(J+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{S(S+1)}}$$

$$\cos(\angle \vec{L}, \vec{J}) = -\frac{S(S+1) - J(J+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{L(L+1)}}$$

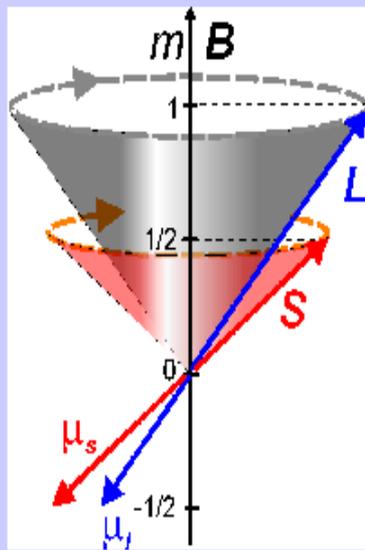


$$c^2 = a^2 + b^2 - 2ab \cos \gamma$$

# Paschen-Back-Effekt

Bei sehr starken Magnetfeldern wird die LS-Kopplung überwunden.

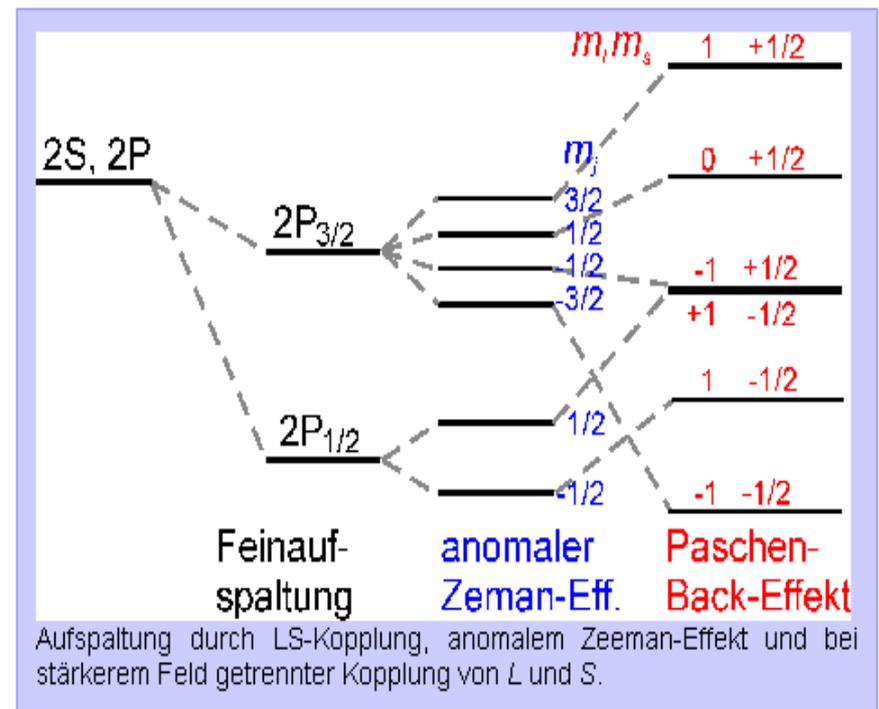
$L$  und  $S$  koppeln dann unabhängig voneinander an das externe Magnetfeld.



Dies führt zu der **Energieaufspaltung**

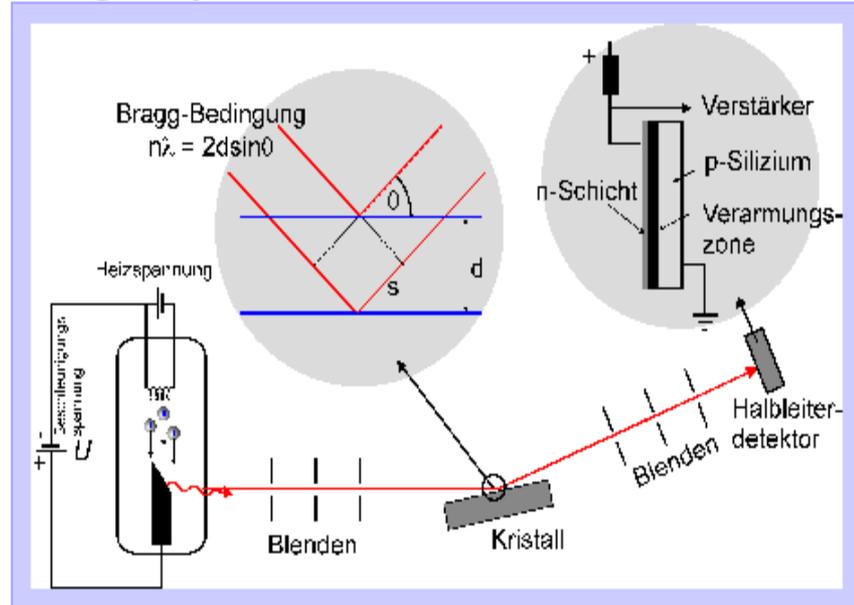
$$\Delta E = (m_l + g_s m_s) \mu_B B$$

## Termschema



# Röntgenstrahlung

## Röntgen-Spektrometer



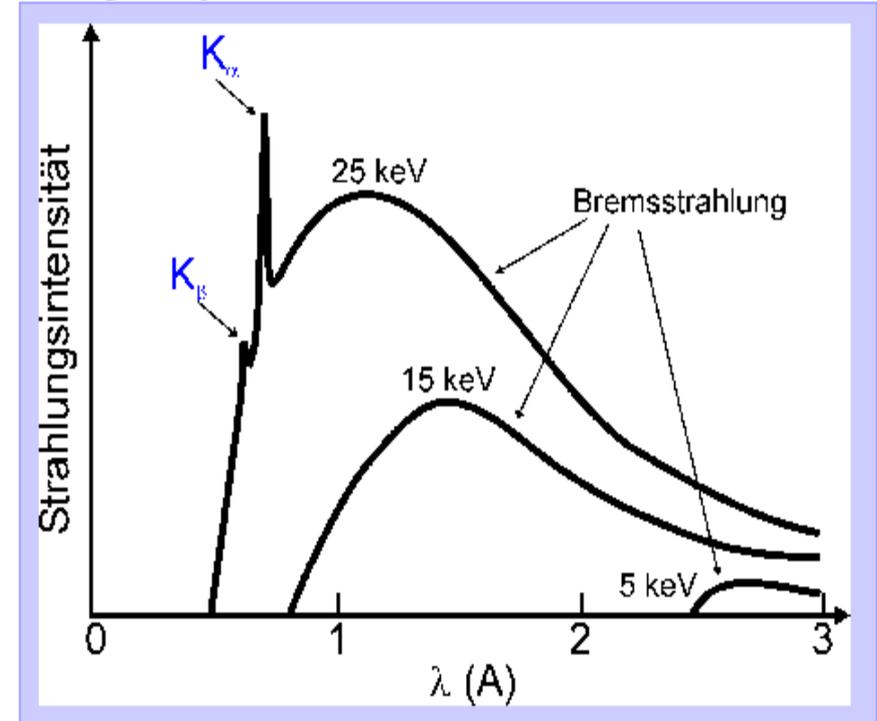
Spektroskopie der inneren Schalen.

- ▶  $E = 1-100 \text{ keV}$
- ▶  $\lambda = 0,1-10 \text{ \AA}$

## Röntgen-Bremsspektrum

- ▶ Kontinuierlich
- ▶ Grenzfrequenz  $\nu_{\text{max}} = eU/h$
- ▶  $I(\nu) \sim Z(\nu_{\text{max}} - \nu)$

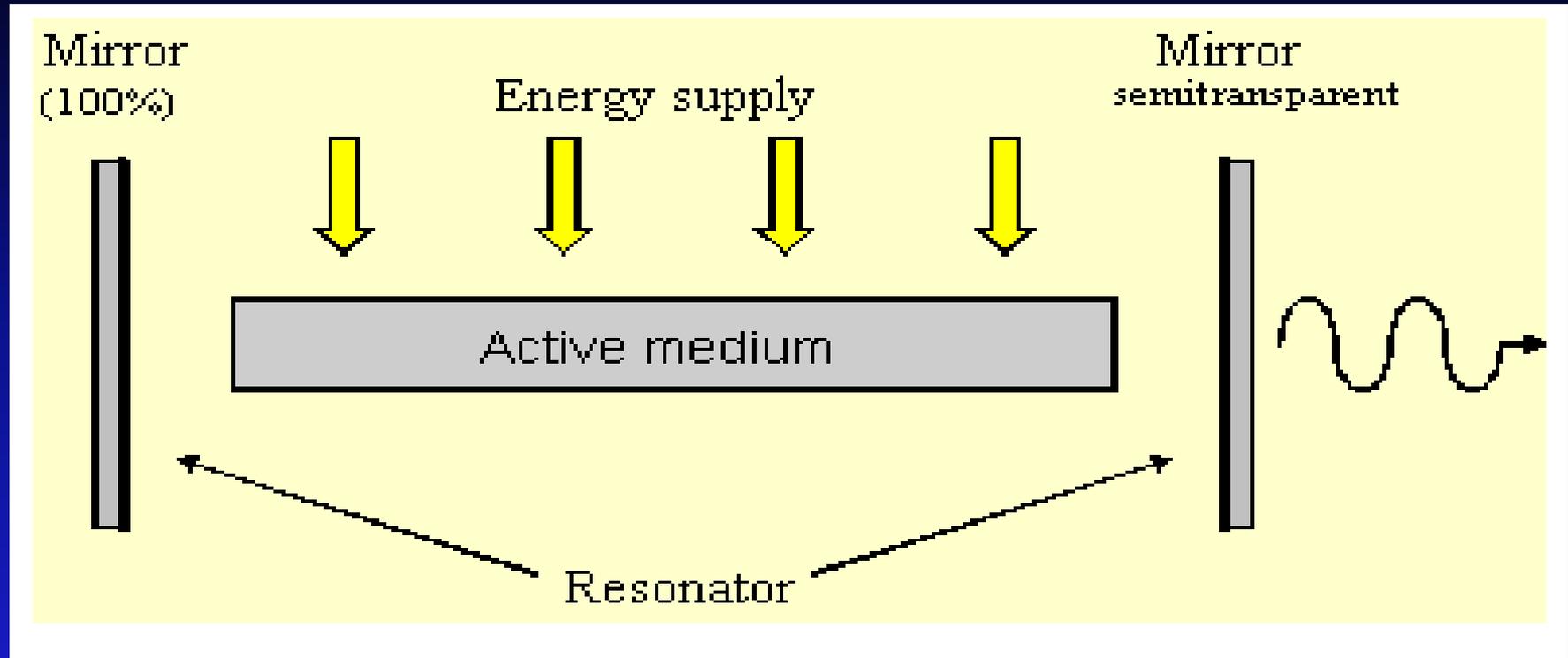
## Röntgen-Spektrum



## Charakteristisches Spektrum

- ▶ Wenige Linien
- ▶ Zusammengefasst in Serien
- ▶ Kurzwellige Grenzfrequenz (**Serienkante**)
- ▶ Serien verschieben sich mit  $Z$  zu höheren Energien

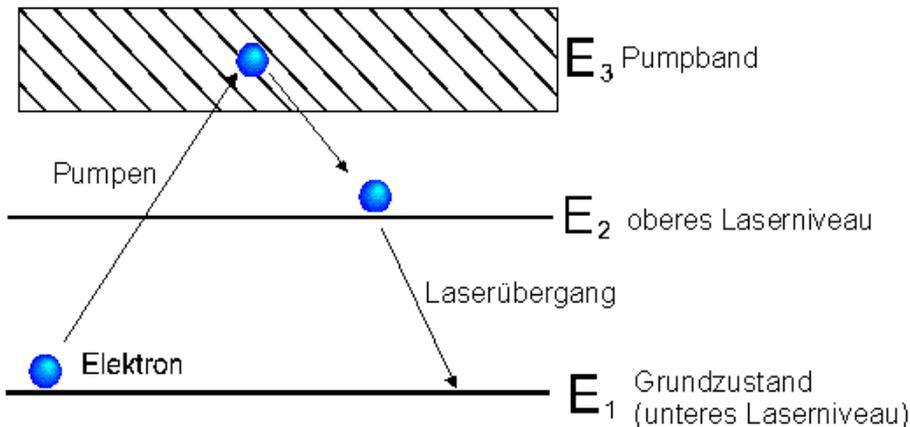
# Aufbau eines Lasers



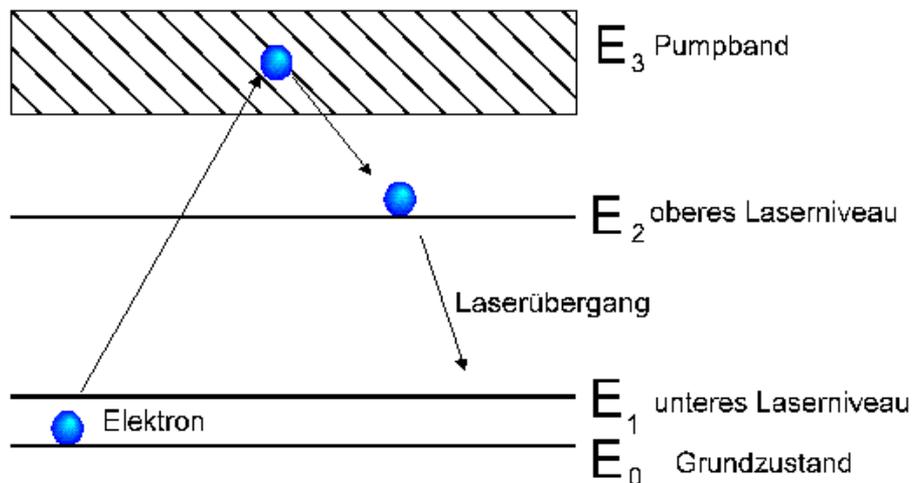
**3 Komponenten: Medium mit metastabilen Energieniveaus  
Resonator mit Spiegeln  
Energiequelle zum Pumpen**

# Pumpen eines Lasers

## Pumpen eines 3-Niveau-Lasers



## Pumpen eines 4-Niveau-Lasers



Um die Elektronen in einen angeregten Zustand zu bringen, muß der Laser "gepumpt" werden. Dies kann z.B. durch Gasentladung, Licht oder andere Laser geschehen. Bei einem 3-Niveau-Laser wird dabei ein Elektron in ein noch höheres Energieniveau gebracht und fällt dann wieder auf das Energieniveau  $E_2$  zurück (siehe Skizze). Die dabei entstehende Energie wird als Wärme abgegeben.

Freq. des Lasers:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

# Periodensystem

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha													

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

# Elektronenanordnung im Grundzustand

Schale			K		L		M			N			
Z		Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s				
1	H	Wasserstoff	1										
2	He	Helium	2										
3	Li	Lithium	2	1									
4	Be	Beryllium	2	2									
5	B	Bor	2	2	1								
6	C	Kohlenstoff	2	2	2								
7	N	Stickstoff	2	2	3								
8	O	Sauerstoff	2	2	4								
9	F	Fluor	2	2	5								
10	Ne	Neon	2	2	6								
11	Na	Natrium	2	2	6	1							
12	Mg	Magnesium	2	2	6	2							
13	Al	Aluminium	2	2	6	2	1						
14	Si	Silizium	2	2	6	2	2						
15	P	Phosphor	2	2	6	2	3						
16	S	Schwefel	2	2	6	2	4						
17	Cl	Chlor	2	2	6	2	5						
18	Ar	Argon	2	2	6	2	6						
19	K	Kalium	2	2	6	2	6		1				
20	Ca	Calcium	2	2	6	2	6		2				
21	Sc	Scandium	2	2	6	2	6	1	2				
22	Ti	Titan	2	2	6	2	6	2	2				
23	V	Vanadium	2	2	6	2	6	3	2				
24	Cr	Chrom	2	2	6	2	6	5	1				
25	Mn	Mangan	2	2	6	2	6	5	2				
26	Fe	Eisen	2	2	6	2	6	6	2				
27	Co	Kobalt	2	2	6	2	6	7	2				
28	Ni	Nickel	2	2	6	2	6	8	2				
29	Cu	Kupfer	2	2	6	2	6	10	1				
30	Zn	Zink	2	2	6	2	6	10	2				
31	Ga	Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1			
32	Ge	Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2			
33	As	Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3			
34	Se	Selen	2	2	6	2	6	10	2	4			
35	Br	Brom	2	2	6	2	6	10	2	5			
36	Kr	Krypton	2	2	6	2	6	10	2	6			
37	Rb	Rubidium	2	2	6	2	6	10	2	6		1	
38	Sr	Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6		2	
39	Y	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2	
40	Zr	Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2	
41	Nb	Niob	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1	
42	Mo	Molybdän	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1	
43	Tc	Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1	
44	Ru	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1	
45	Rh	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1	
46	Pd	Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		
47	Ag	Silber	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	
48	Cd	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	
49	In	Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1
50	Sn	Zinn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2
51	Sb	Antimon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3
52	Te	Tellur	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4
53	I	Iod	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5
54	Xe	Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6

# Beispiel der QZ für die $np^2$ Konfiguration

$\Psi_B$	$\Psi_S$	L	S	$m_{l1}$	$m_{l2}$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$M_S$	$M_J$	Term
S	A	0	0	0	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	$^1S_0$
A	S	1	0	0	-1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	0	$^3P_0$
A	S	1	1	+1	-1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	+1	$^3P_1$
				+1	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	0	
				+1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	
A	S	1	1	+1	0	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	+2	$^3P_2$
				+1	-1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	+1	
				0	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	
				+1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	
				0	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-2	
S	A	2	0	+1	+1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	+2	$^1D_2$
				+1	0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	+1	
				0	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	
				0	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-1	
				-1	-1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-2	

Tabelle 7.2: Mögliche Zustände der Konfiguration  $np^2$  mit Quantenzahlen  $L, S, m_{l1}, m_{l2}, m_{s1}, m_{s2}, M_S = m_{s1} + m_{s2}$  und  $M_J = m_{l1} + m_{l2} + m_{s1} + m_{s2}$  für gleiche Hauptquantenzahlen  $n_1 = n_2$  der beiden  $p$ -Elektronen.

# Verbotene QZ

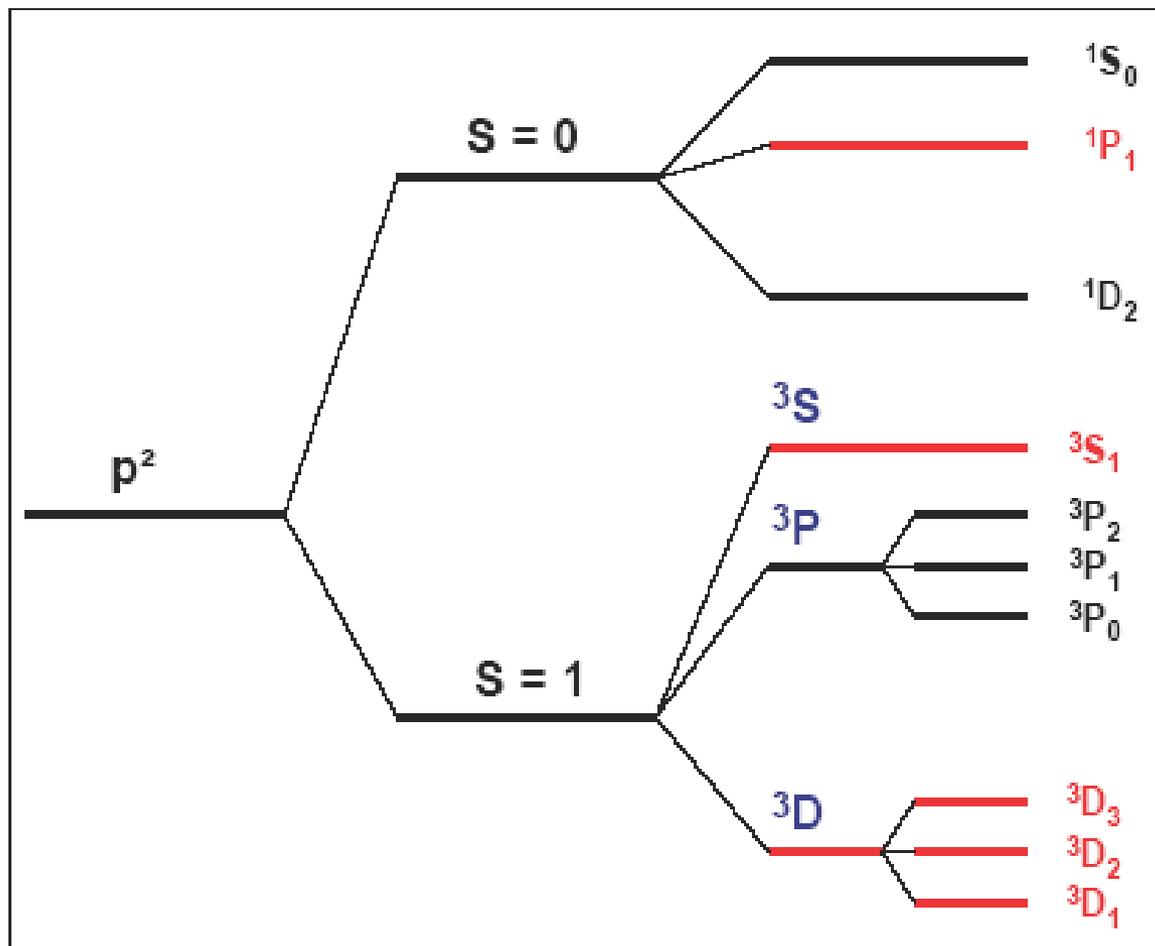


Abbildung 7.7: Mögliche Atomterme der  $p^2$ -Konfiguration. Die rot markierten Terme sind aufgrund des Pauli-Prinzips verboten.

# Homonukleare Moleküle

Bestehen aus Atomen der gleichen Sorte.

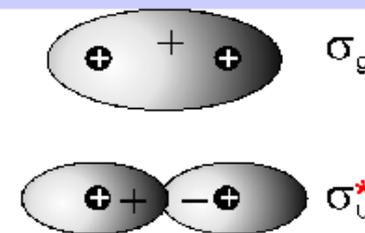
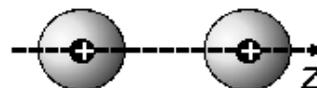
- ▶ Wegen axialer Symmetrie ist nur die Projektion  $L_z$  des Bahndrehimpulses, nicht der Betrag definiert.
- ▶ Es gibt gerade und ungerade Orbitale.
- ▶ **Notation:**  $\lambda = |m| = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$  ( $\sigma, \pi, \delta \dots$ )
- ▶ Die Ladungsverteilung ist symmetrisch.
- ▶ Die Bindung ist **kovalent**.

Atom	Molekül	Entartung
p	$\sigma_u^*$	2
	$\pi_g^*$	4
	$\sigma_g$	2
	$\pi_u$	4
s	$\sigma_u^*$	2
	$\sigma_g$	2

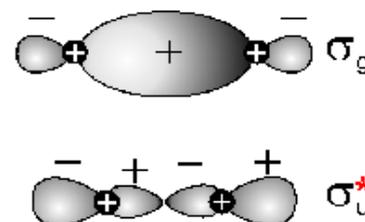
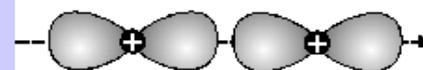
Beispiele für kovalente Bindungen (vgl. [Tabelle](#)):

	$D$ (eV)	$r_K$ (Å)	$p$ (mC)
H <sub>2</sub>	4,5	0,7	0,0
O <sub>2</sub>	5,1	1,2	0,0
CO	11	1,1	0,1

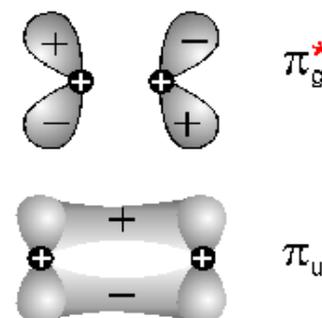
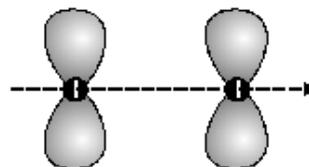
## S-Orbitale



## P<sub>z</sub>-Orbitale



## P<sub>x</sub>- oder P<sub>y</sub>-Orbitale



Links: Atomorbitale, die sich zu den Molekülorbitalen rechts verbinden. Die Vorzeichen deuten positive (+) und negative (-) Amplitude der Wellenfunktion an.

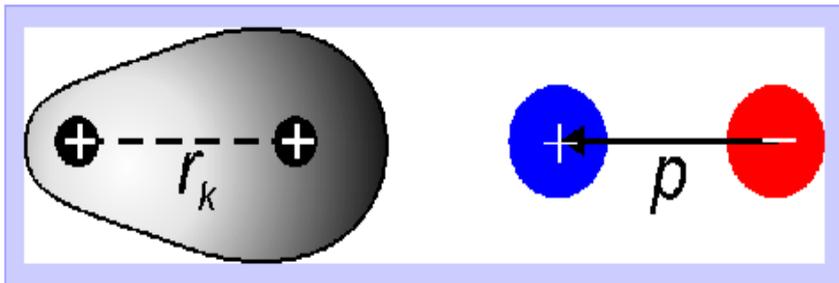
# Heteronukleare Moleküle

Bestehen aus ungleichen Atomen

- ▶ Keine räumliche Symmetrie.
- ▶ Keine gerade und ungerade Wellenfunktionen.
- ▶ Auftreten von **Ionenbindungen** ist möglich.

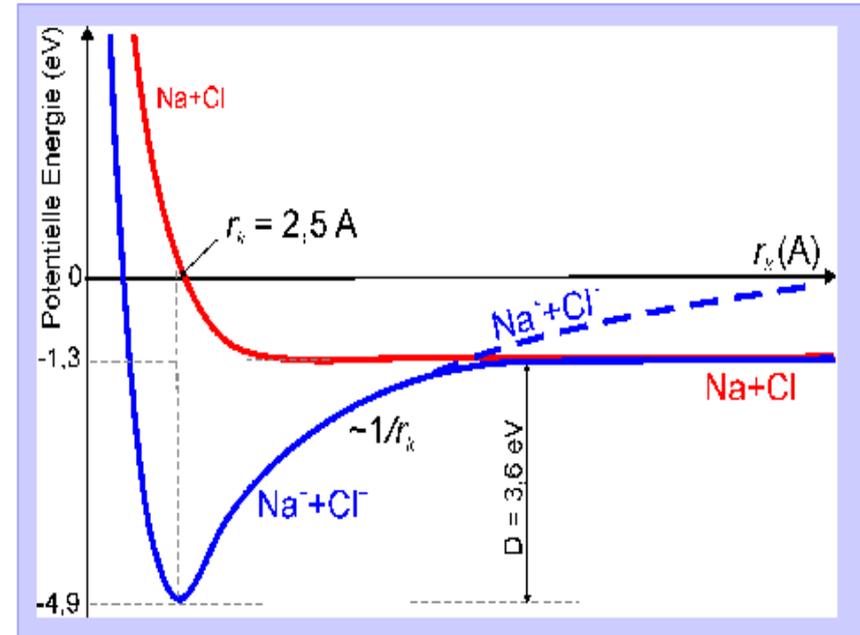
## Ionenbindung

- ▶ Tritt auf, wenn Elektronenverteilung asymmetrisch zu einem Kern hin verlagert ist.
- ▶ Übergang zu zwei Ionen ist leicht möglich.
- ▶ Haben elektrisches Dipolmoment  $p$ .
- ▶ Sind meist Verbindungen zwischen Elementen aus 1. bzw. 2. und 2.- bzw. 3.-letzter Spalte des Periodensystems.



Beispiel: NaCl bestehend aus

- ▶ Na mit einem 3s-Elektron
- ▶ Cl mit einem 3s-Loch



Beispiele für Ionenbindungen (vgl. ☞)

	$D(\text{eV})$	$r_K (\text{Å})$	$p(\text{mC})$
NaCl	3,6	2,5	8,0
HCl	4,4	1,3	1,0

# sp-Hybridisierung

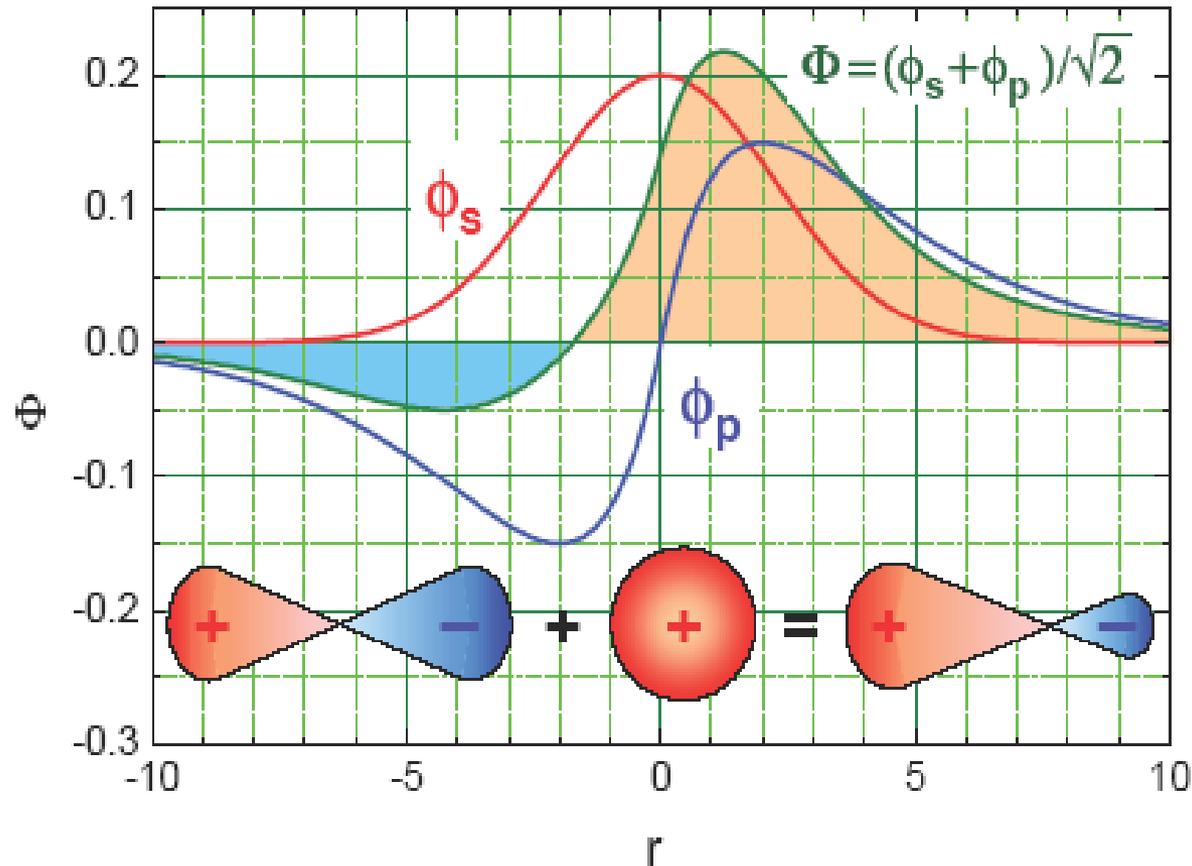


Abbildung 9.19: Schematische Darstellung der Bildung einer Linearkombination von  $s$ - und  $p$ -Orbitalen zur Bildung eines  $sp$ -Hybridorbitals.

# sp-Hybridisierung

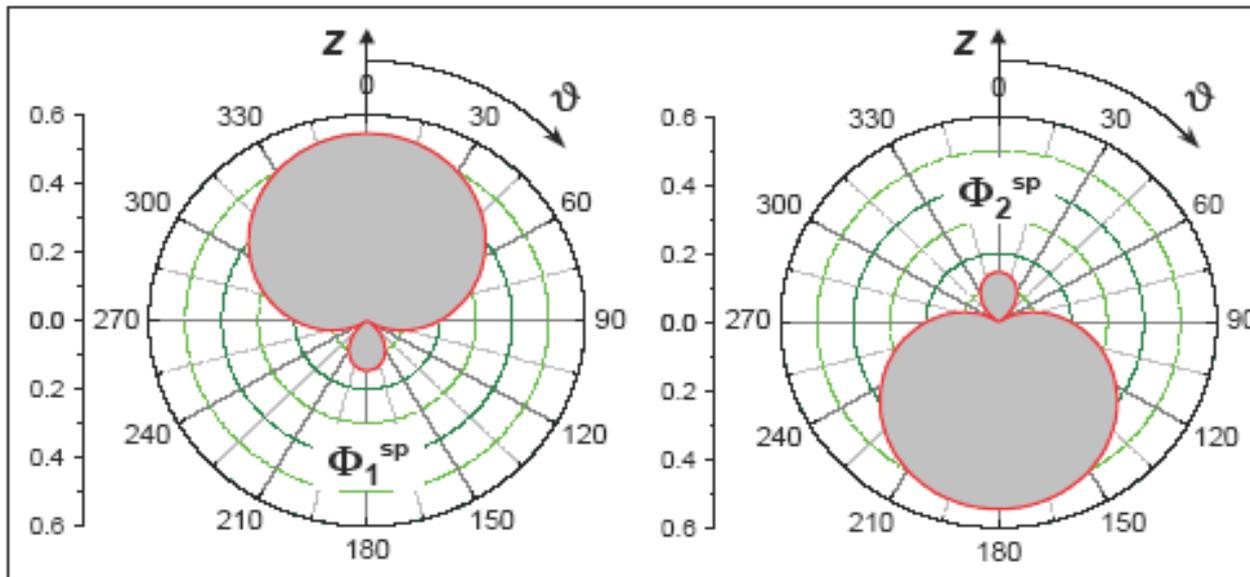


Abbildung 9.20: Polardarstellung der Orbitale der  $sp$ -Hybridisierung. Der Winkel  $\vartheta$  wird gegen die  $z$ -Achse gemessen.

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= c_1 \phi(s) + c_2 \phi(p_z) & \int |\Phi_i|^2 dV &= 1 \\ \Phi_2 &= c_3 \phi(s) + c_4 \phi(p_z) & \int \Phi_i^* \Phi_k dV &= \delta_{ik} \end{aligned} \quad c_1 = c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) + \phi(p_z)) \\ \Phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) - \phi(p_z)) \end{aligned}$$

$$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$$

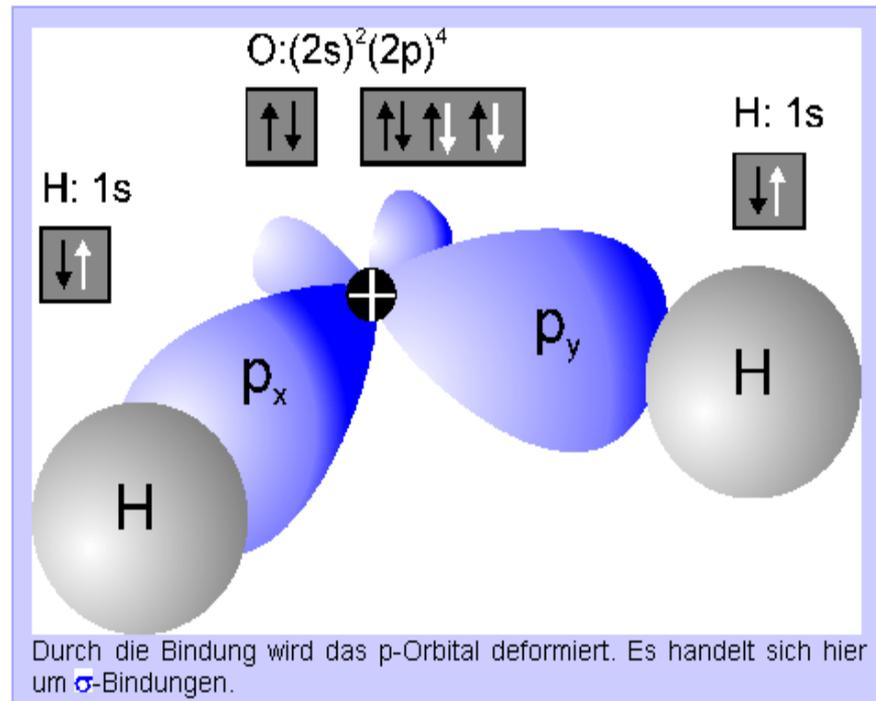
$$\Phi_{1,2}^{sp}(\vartheta) = \sqrt{\frac{1}{8\pi}} (1 \pm \sqrt{3} \cos \vartheta)$$

# Vielatomige Moleküle

## Wichtige Eigenschaften:

- ▶ Molekulare Symmetrie
- ▶ Geometrische Anordnung
- ▶ Bindung durch überlappende nicht voll besetzte Orbitale

## Beispiel: H<sub>2</sub>O (Wasser)



## Eigenschaften:

- ▶ 2  $\sigma$ -Bindungen
- ▶ Öffnungswinkel:  $104,5^\circ$
- ▶ Dipolmoment:  $p = 6 \cdot 10^{-30} \text{ mC}$

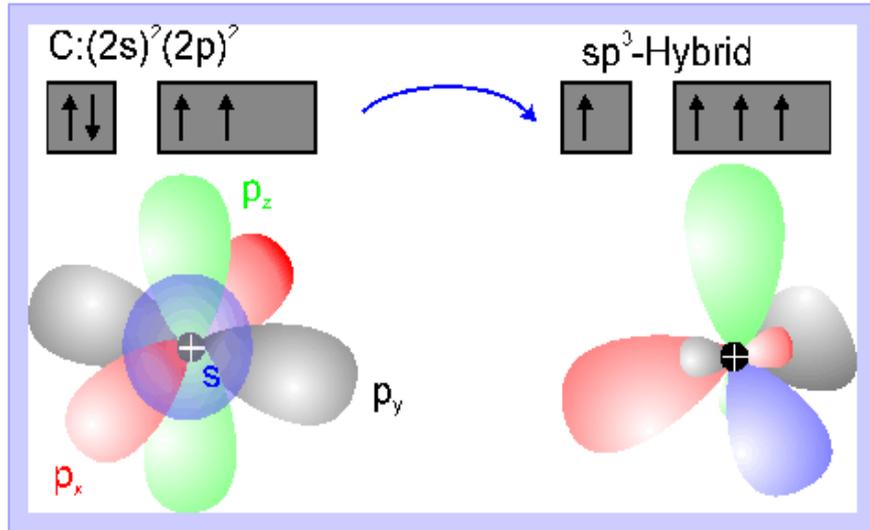
## Beispiel: NH<sub>3</sub> (Amoniak)

## Eigenschaften:

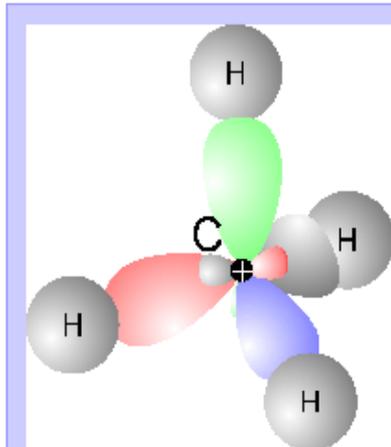
- ▶ 3  $\sigma$ -Bindungen
- ▶ Pyramidenform mit Öffnungswinkel von  $107^\circ$
- ▶ Dipolmoment:  $p = 5 \cdot 10^{-30} \text{ mC}$

# $sp^3$ -Hybridwellenfunktion

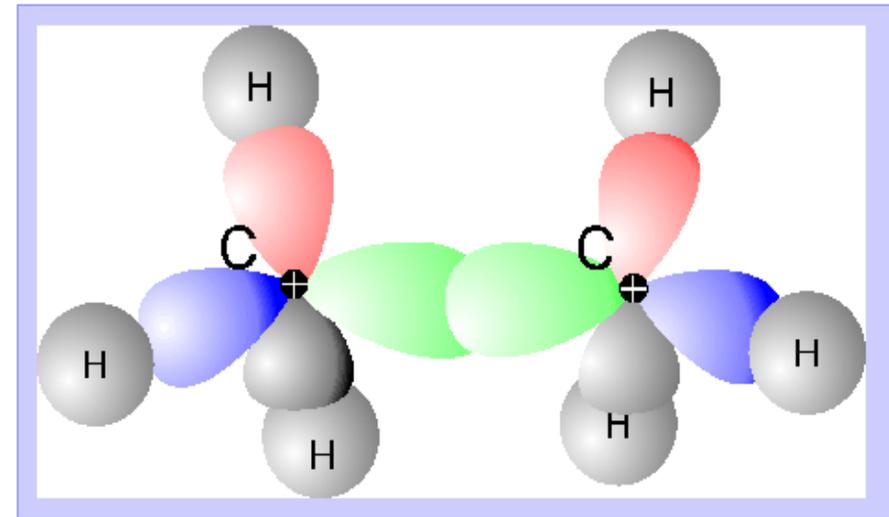
Hybridisierung von einem s- und drei p-Orbitalen bei Kontakt z.B. mit vier H-Atomen.



Beispiel: Methan ( $CH_4$ )



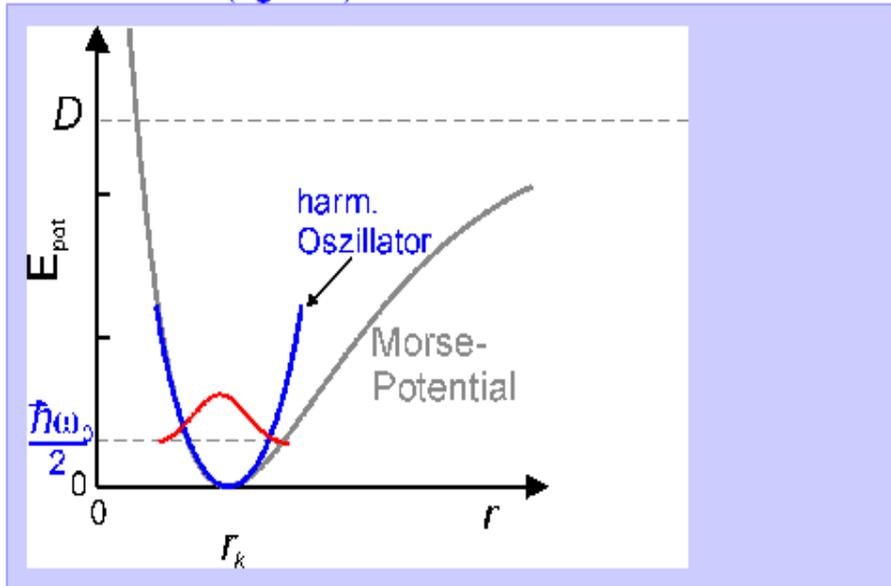
Beispiel: Äthan ( $C_2H_6$ )



In beiden Fällen liegen 4  $\sigma$ -Bindungen vor.

# Zusammenfassung Schwingungen

Atome können um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Nähere Morse-Potential  $\leftrightarrow$  durch harmonischen Oszillator an (vgl.  $\leftrightarrow$ ).



Der quantenmechanische Oszillator  $\leftrightarrow$  bestimmt die Schwingungsniveaus:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0$$

Die Dissoziationsenergie muss um die Nullpunktsenergie korrigiert werden:

$$D_e = D - \frac{1}{2}\hbar\omega_0$$

Für Übergänge mit  $\Delta n = \pm 1$  gilt

$$\Delta E = \hbar\omega_0$$

Beispiele sind

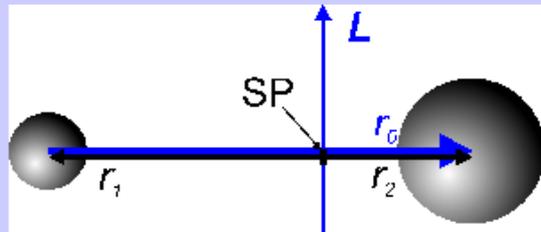
	$\hbar\omega_0$ (eV)
H <sub>2</sub>	0,543
O <sub>2</sub>	0,194
CO	0,268

Für **Vibrationspektren** gilt:

- ▶ Übergänge liegen im Infraroten.
- ▶ **Auswahlregel** für elektrische Übergänge:  $\Delta n = \pm 1$
- ▶ Elektrische Übergänge gibt es nur wenn ein **Dipolmoment** vorhanden ist
- ▶ Also keine reinen Vibrationspektren bei **homonuklearen Molekülen**, denn dann **symmetrische Ladungsverteilung**

# Zusammenfassung: Molekulare Rotation

## Starre Rotation eines Moleküls mit 2 Atomen



Das Trägheitsmoment ist  $I = \sum_{\text{Ionen}} M_i r_i^2 = \mu r_0^2$

$$I = \sum_{\text{Ionen}} M_i r_i^2 = \mu r_0^2$$

und die Rotationsenergie

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2I} L^2 = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) = B h c l(l+1)$$

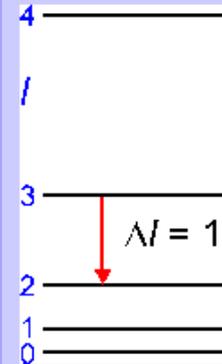
Das Trägheitsmoment wird angegeben als

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I}$$

Für Übergänge mit  $\Delta l = 1$  gilt:

$$\Delta E_{\text{rot}} = 2B h c (l+1)$$

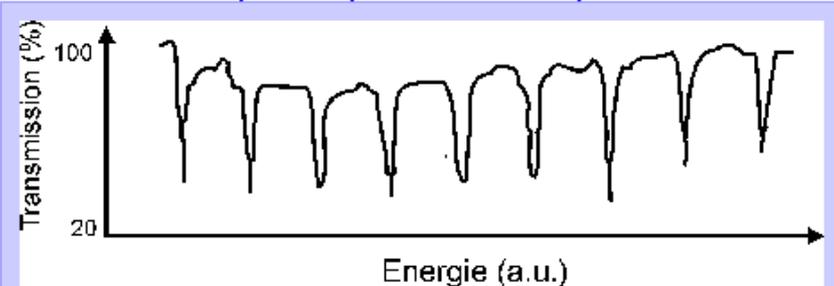
## Rotationsniveaus und charakteristische Werte



		$\hbar^2/2I$ (eV)	$B$ (1/cm)
3	H <sub>2</sub>	$8.0 \cdot 10^{-3}$	60,8
2	O <sub>2</sub>	$1.8 \cdot 10^{-4}$	1,4
1	CO	$2.4 \cdot 10^{-4}$	1,9

- ▶ Rotationszustände sind bei Zimmertemperatur (1/40 eV) angeregt.
- ▶ Übergänge im Infraroten bis Mikrowellenbereich
- ▶ **Auswahlregel** für elektrische Übergänge:  $\Delta l = \pm 1$
- ▶ Elektrische Übergänge gibt es nur wenn ein **Dipolmoment** vorhanden ist
- ▶ Also keine reinen Rotationspektren bei **homonuklearen Molekülen**.

Rotationsabsorptionsspektrum mit äquidistante Linien:

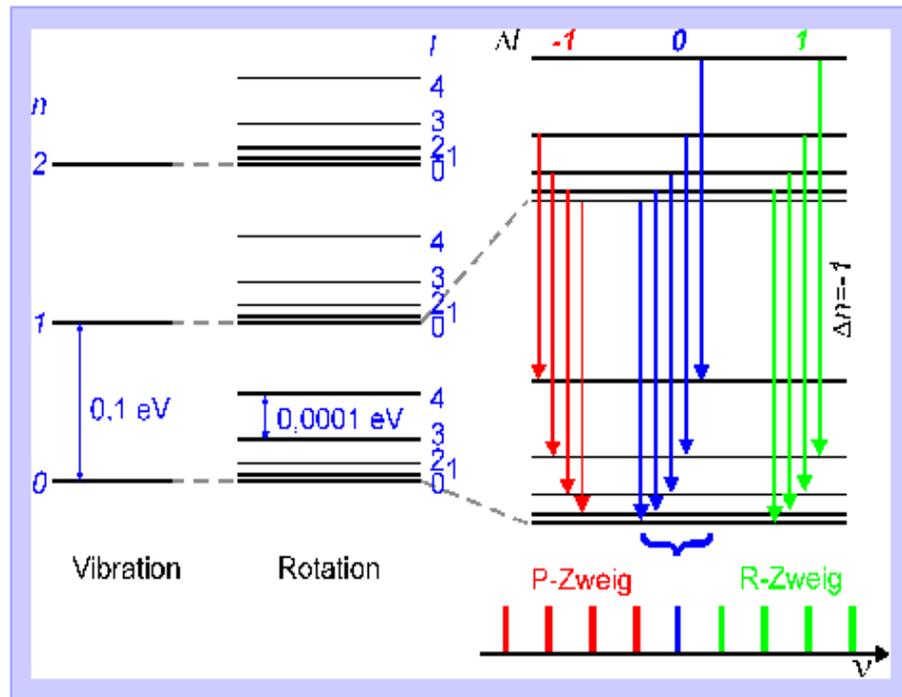


# Rotation- und Vibrationspektren

Rotations- und Vibrations-Spektren treten gemeinsam auf:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$$

Sie sind aber wegen  $E_n/E_{rot} \approx 1000$  spektral getrennt.



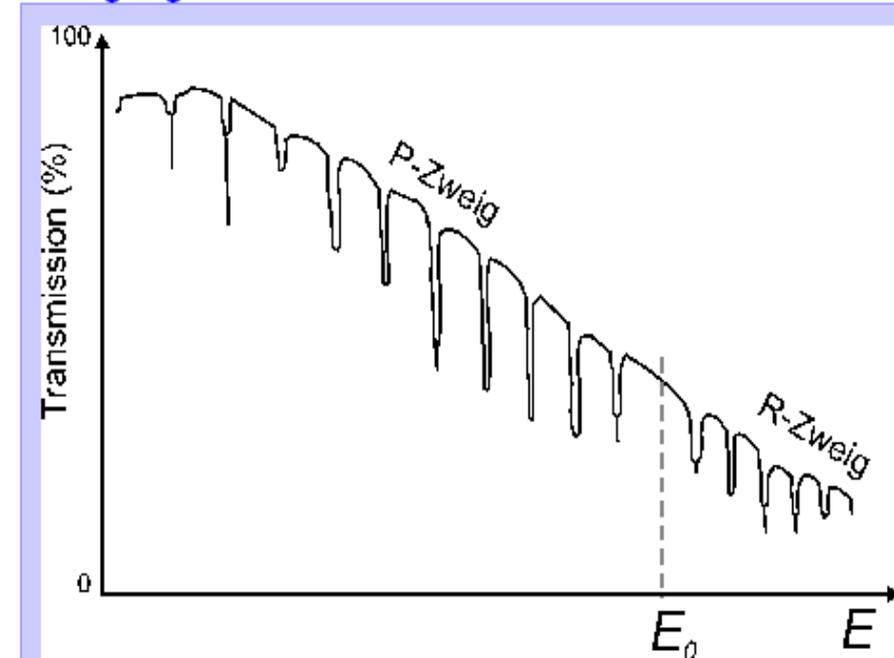
Zu jedem Vibrationsübergang gehört eine **Rotationsbande**

$$E = \hbar\omega_0 + 2Bc(l+1)$$

mit

- ▶ R-Zweig für  $\Delta l = +1$
- ▶ P-Zweig für  $\Delta l = -1$

Transmissionspektrum von Vibrations-Rotations-Übergängen in HCl.



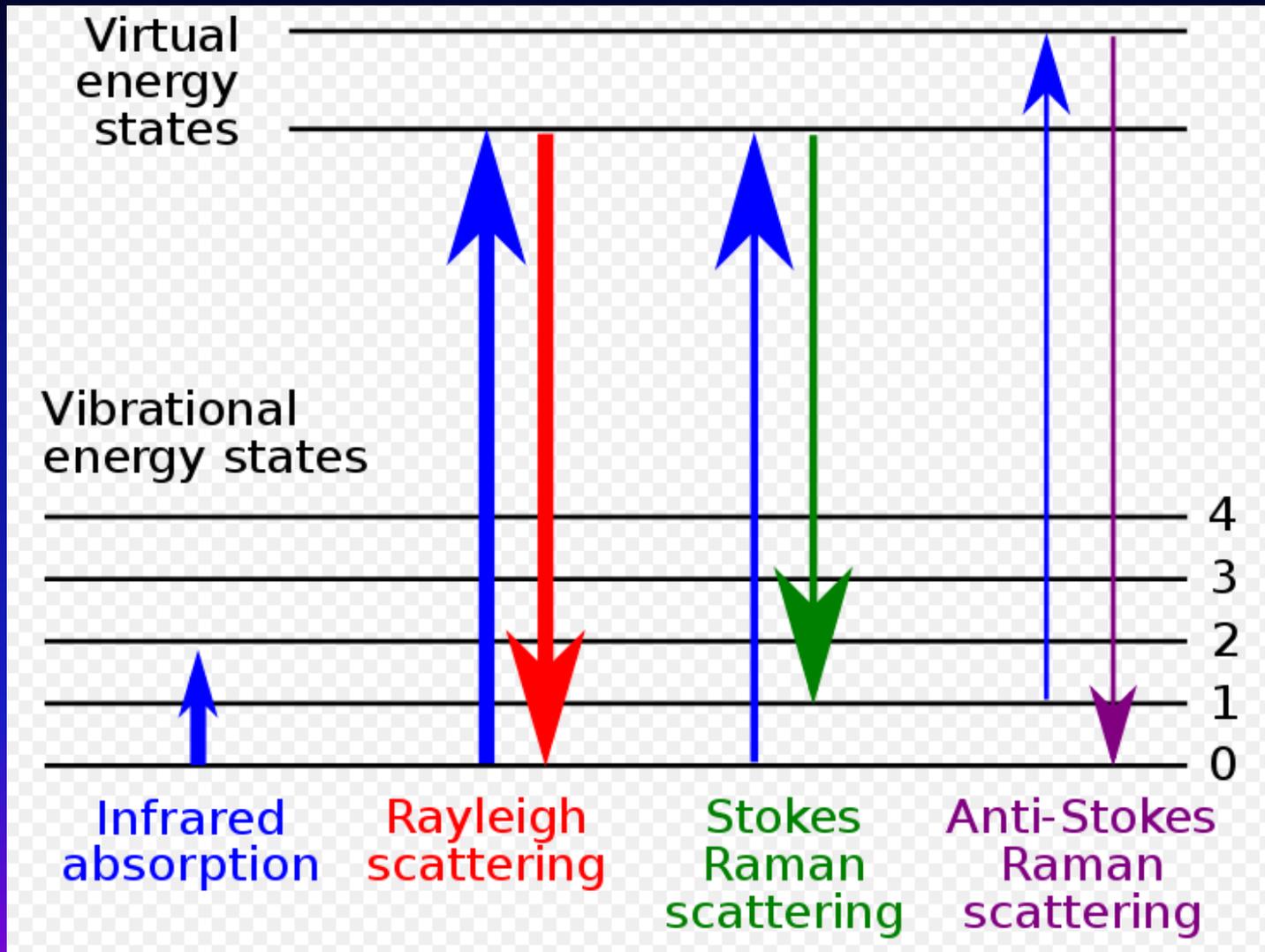
# Rotations-Schwingungsspektroskopie

---

Wichtigste Auswahlregeln bei der Rotations-Schwingungsspektroskopie:

$\Delta n = \pm 1$  für Schwingungen  
 $\Delta l = \pm 1, 0$  für Rotationen

# IR und Raman Spektroskopie



Energieniveaus bei Raman Streuung. Die Liniendicke ist proportional zur Intensität.