

12. Eigenschaften von elektronischen (Dipol-)Übergängen

- Übergangsfrequenz

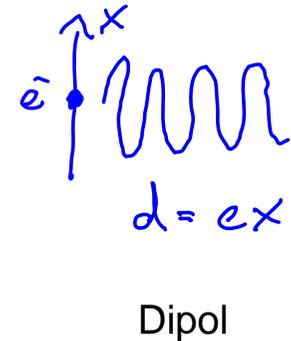
$$\nu_{nm} = \frac{E_m - E_n}{h}$$

- betrachte die allgemeine Lösung ψ_n der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung zum Energieeigenwert E_n

$$\psi_n(x, t) = \tilde{\psi}_n(x) e^{-\frac{iE_n}{\hbar} t}$$

- Erwartungswert des Ortes
(proportional zu Dipolmoment)

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int \tilde{\psi}^* x \tilde{\psi} e^{-\frac{iE_n}{\hbar} t} e^{\frac{iE_n}{\hbar} t} dx \\ &= \int \tilde{\psi}^* x \tilde{\psi} dx \end{aligned}$$



- Der Erwartungswert des Ortes $\langle x \rangle$ ist **zeitunabhängig**, d.h. die mittlere Position eines Elektron in einem gegebenen Zustand verändert sich nicht. Daher strahlt das Elektron **keine** elektromagnetische Strahlung ab, solange es in einem Eigenzustand ψ_n verweilt.

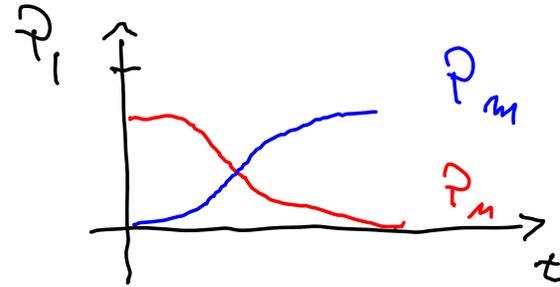
12.1. Übergangs-Matrixelemente und Auswahlregeln

- Betrachte ein Elektron welches seinen quantenmechanischen Zustand wechselt, z.B. von ψ_n zu ψ_m , und sich dabei gleichzeitig die Energie des Zustands von E_n zu E_m ändert. Während des Übergangs ist das Elektron in einem Zustand

$$\Psi = \cos\frac{\Theta}{2} \psi_n + \sin\frac{\Theta}{2} \psi_m$$

Anfangszustand : $\Theta = 0$: $\Psi = \psi_n$

Endzustand : $\Theta = \pi$: $\Psi = \psi_m$



- die ausgesandte Strahlung wird während des Übergangs von n nach m erzeugt

- Berechnung des Erwartungswertes der Position $\langle x \rangle$ in einem beliebigen Zwischenzustand

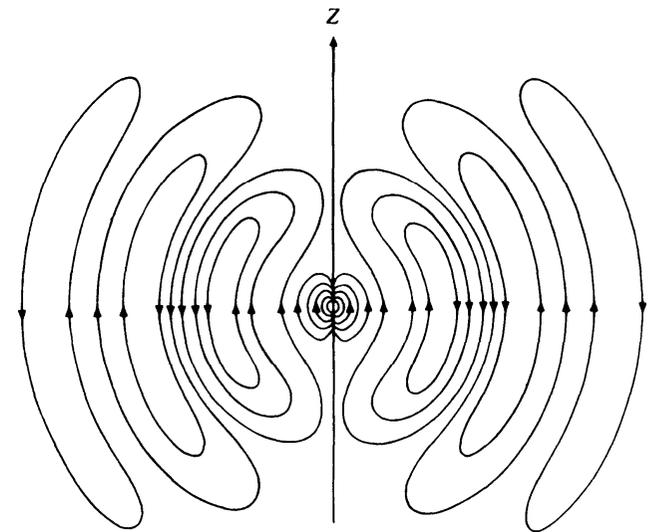
$$\langle x \rangle = \int \Psi_m^*(x,t) \hat{x} \Psi_n(x,t) dx \propto A + B \langle x \rangle_{nm} \cos\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} t\right)$$

$$\langle x \rangle_{nm} \text{ -- Übergangsmatrixelement } \int \Psi_m^*(x,t) \hat{x} \Psi_n(x,t) dx$$

- der Erwartungswert $\langle x \rangle$ oszilliert bei der Übergangsfrequenz

$$\nu_{nm} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$$

- Klassisch kann man die Oszillation des zugehörigen Dipolmoments als Ursache für die Aussendung von elektromagnetischer Strahlung bei einem Übergang identifizieren.



- $\langle x \rangle_{nm}$ verschwindet für nicht erlaubte Übergänge

12.2. Übergänge durch Wechselwirkung mit EM-Feld

- Wechselwirkung mit elektromagnetischem Feld am Ort des Elektrons: $\vec{F}(t) = \vec{F}_0 \cos \omega t$
- Kraft auf Elektron: $-e \vec{E}(t) = -e \vec{E}_0 \cos \omega t$
- Zugehöriger Potentialterm in Schrödingergleichung (für Polarisation des Feldes in x-Richtung):

$$\vec{E}_0 = (E_0, 0, 0) \Rightarrow V_e = e E_0 x \cos \omega t$$

- Schrödinger Gleichung: $H \psi = (H_0 + V_e(t)) \psi = i \hbar \frac{d}{dt} \psi$

- Zeitentwicklung des Systems im Zustand $\psi_{nem}(x, t_0)$:

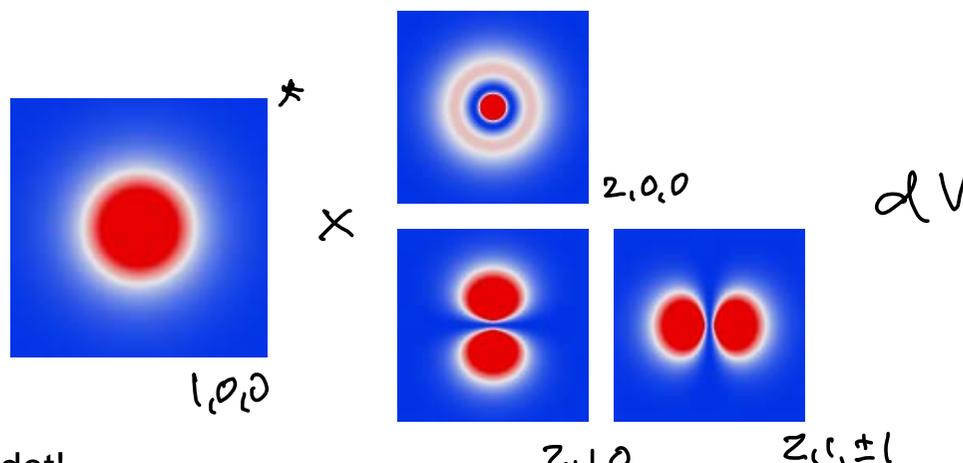
$$H \psi_{nem}(x, t) = i \hbar \frac{d}{dt} \psi_{nem}(x, t) = i \hbar \frac{\psi_{nem}(x, t + \Delta t) - \psi_{nem}(x, t)}{\Delta t}$$

$$\Rightarrow \psi_{nem}(x, t + \Delta t) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} H(\Delta t) \Delta t \right) \psi_{nem}(x, t)$$

- Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit eines Überganges zu einem orthogonalen Energie-Eigenzustand?
- Überlapp mit orthogonalem Energie-Eigenzustand $\psi_{n'l'm'}$:

$$\int \psi_{n'l'm'}^*(x, t+\Delta t) \psi_{n'e'l'm_e}(x, t+\Delta t) dx = \underbrace{\int \psi_{n'l'm_e}^* \psi_{n'e'l'm_e} dx}_0 - \frac{i\Delta t}{\hbar} \int \psi_{n'l'm_e}^* H \psi_{n'e'l'm_e} dx$$

$$= - \underbrace{\frac{i\Delta t}{\hbar} \int \psi_{n'l'm_e}^* H_0 \psi_{n'e'l'm_e} dx}_0 - \frac{i\Delta t}{\hbar} (e \vec{E}_0) \underbrace{\int \psi_{n'l'm_e}^* x \psi_{n'e'l'm_e} dx}_{\langle x \rangle_{n'l'n} \dots \text{Übergangsmatrixelement}}$$

$$\langle \hat{x} \rangle_{n'l'n} = \int_V \psi_{n'l'm_e}^* x \psi_{n'e'l'm_e} dV =$$


- Übergang nur möglich wenn $\langle x \rangle_{n'l'n}$ nicht verschwindet!
- Dies führt zu den Auswahlregeln.
- Ob ein Matrixelement verschwindet oder nicht, kann häufig durch Betrachtung der Symmetrien der Wellenfunktionen der Anfangs- und Endzustände bestimmt werden.

12.3. Auswahlregeln für Dipolübergänge im H-Atom

- betrachte eine Wellenfunktion mit folgenden charakteristischen Quantenzahlen

$$\psi_{m, l, m_e}$$

und die Übergänge

$$m, l, m_e \longrightarrow m', l', m_e'$$

- erlaubte Übergänge

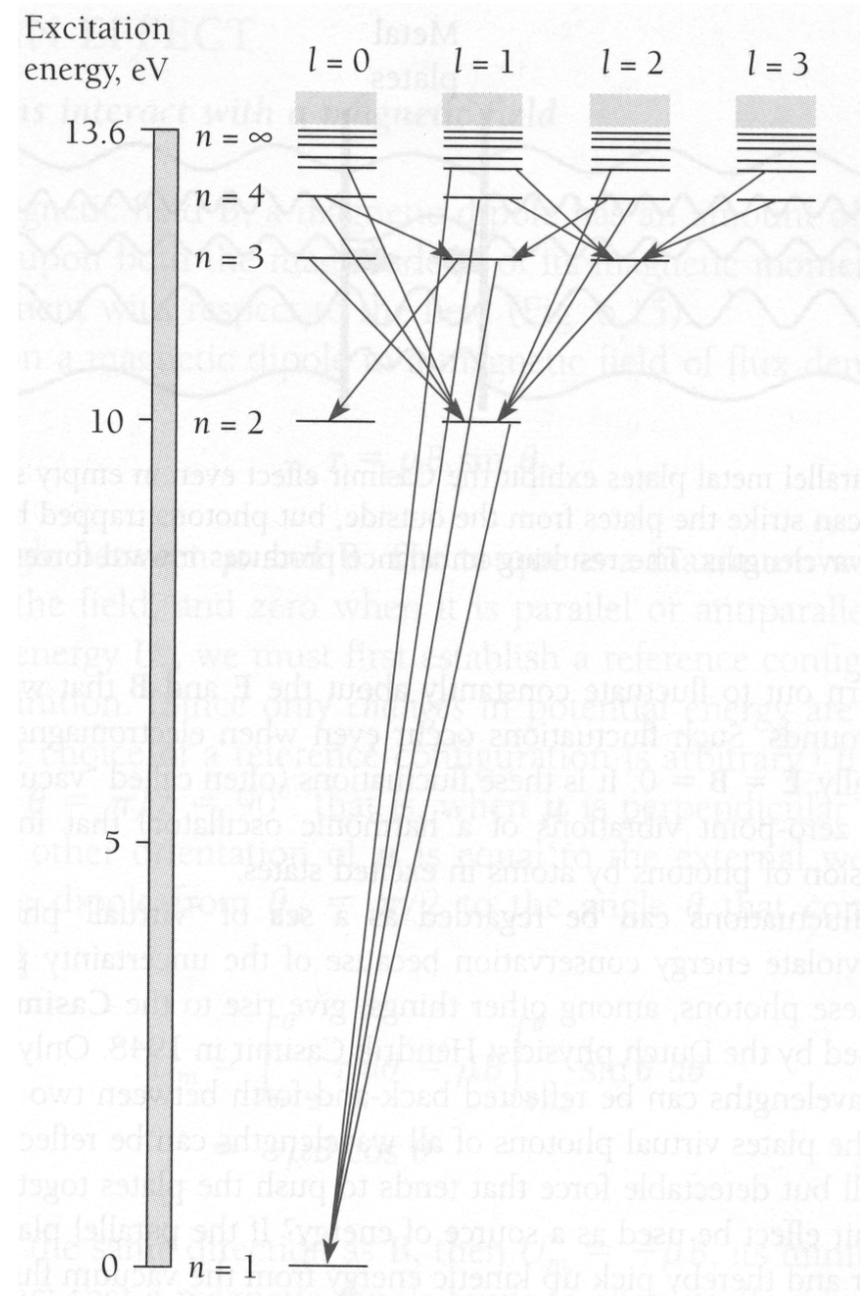
$$\int \psi_{m, l, m_e}^* u \psi_{m', l', m_e'} dV \neq 0 \text{ für } u = x, y, z$$

- für $u = x$ ist der die Strahlung emittierende Dipol in x-Richtung ausgerichtet
- Löse Integral für alle Übergänge
- Auswahlregeln

$$\Delta l = l - l' = \pm 1$$

$$\Delta m_e = m_e - m_e' = 0, \pm 1$$

$$\Delta n = n - n'$$



12.4. Interpretation der Auswahlregeln

- Auswahlregel der Drehimpulsquantenzahl:

$$\Delta l = \pm 1$$

- Das bei einem Übergang emittierte Photon trägt einen Eigendrehimpuls von $\pm \hbar$, so dass der gesamte Drehimpuls in einem Übergang erhalten bleibt.

- Auswahlregel der magnetischen Quantenzahl und Polarisation des emittierten Lichts

$$\Delta m_l = +1$$

$$\Delta m_l = 0$$

$$\Delta m_l = -1$$

- rechts zirkular polarisiertes Licht (σ^+)
- linear polarisiertes Licht (π)
- links zirkular polarisiertes Licht (σ^-)

- klassische Interpretation: rechts oder links zirkular polarisierte elektromagnetische Welle entspricht einem Photon mit Eigendrehimpuls $\pm \hbar$

13. Mehrelektronenatome

- **Pauli Prinzip:** "Die Elektronenzustände eines Atoms können mit Elektronen nur so besetzt werden, dass nie zwei oder mehr Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen."
- Atomarer Zustand mit den räumlichen Quantenzahlen (n, l, m) kann höchstens mit 2 Elektronen besetzt sein, deren Spinquantenzahlen

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

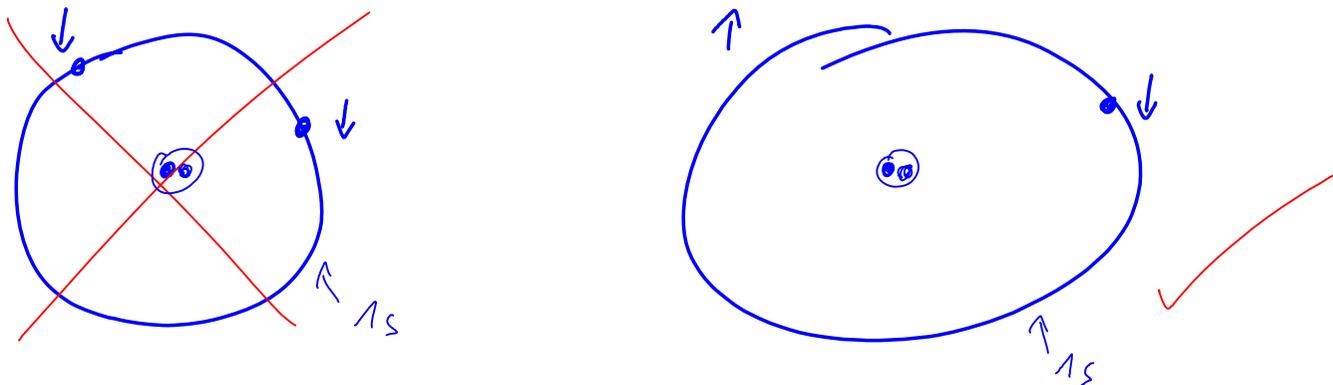
sich unterscheiden.

- 1925 von Wolfgang Pauli entdeckt: **Nobel-Preis in Physik 1945**

"for the discovery of the Exclusion Principle, also called the Pauli Principle"



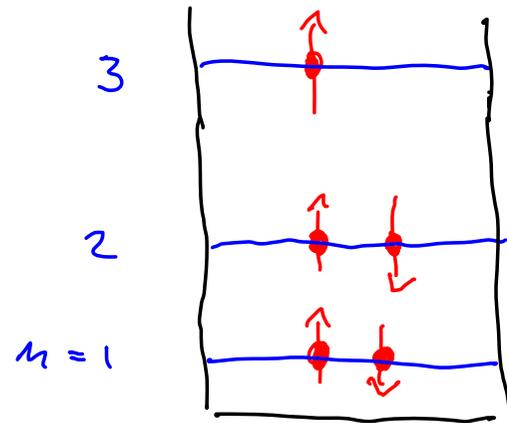
- Beispiel: Im Helium Atom werden keine optischen Übergänge in den Grundzustand beobachtet, wenn beide Spins der Elektronen in die selbe Richtung ausgerichtet sind. Übergänge werden nur beobachtet, wenn die beiden Spins in unterschiedliche Richtungen zeigen.



13.1. Fermionen und Bosonen

Fermionen:

Teilchen mit halbzahligem Eigendrehimpuls ($1/2, 3/2, \dots$), wie zum Beispiel Elektronen, Protonen und Neutronen, Beschreibung durch **anti-symmetrische** Wellenfunktion. Für sie gilt das Pauli-Prinzip.

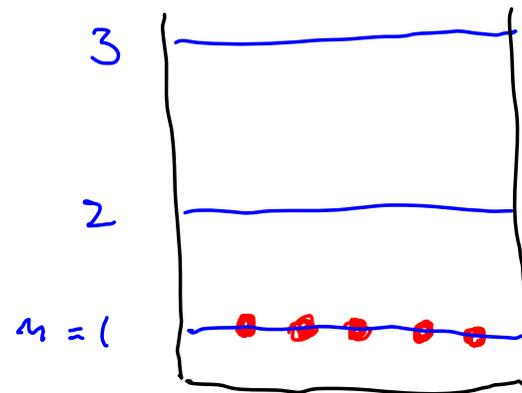


5 Fermionen in einem Potentialtopf bei $T = 0$

Bosonen:

Teilchen mit ganzzahligem Eigendrehimpuls ($0, 1, 2, 3, \dots$), wie zum Beispiel Photonen, α -Teilchen, Helium-Atome und Cooper-Paare, ..

Beschreibung durch **symmetrische** Wellenfunktion. Für sie gilt das Pauli-Prinzip **nicht**, d.h. eine beliebige Anzahl Teilchen kann einen Zustand mit den selben Quantenzahlen besetzen.

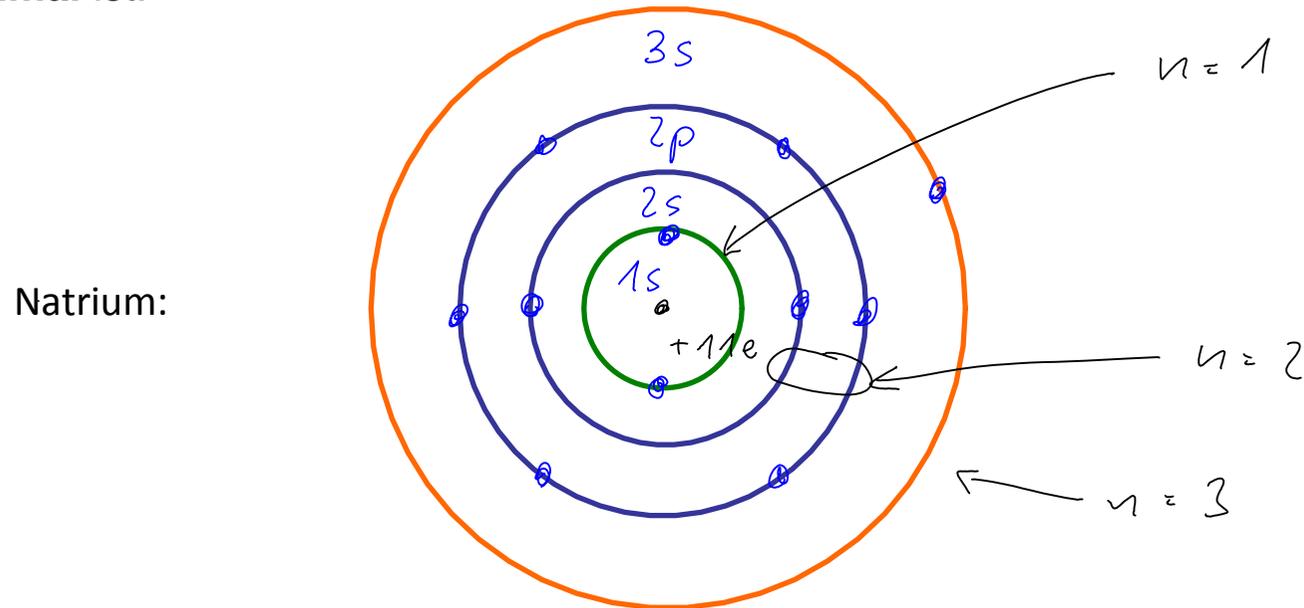


5 Bosonen bei $T = 0$

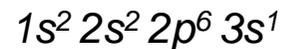
13.2 Atomare Struktur

Prinzipien, die die Struktur der Atome bestimmen:

- nur ein Elektron kann einen Zustand mit einem charakteristischen Satz von Quantenzahlen in einem Atom besetzen (**Pauli-Prinzip**)
- Das Atom (ein System von geladenen Teilchen) nimmt einem stabilen Zustand ein, wenn seine **Gesamtenergie minimal** ist.



- Notation am Beispiel Natrium ($Z=11$)



- Hauptquantenzahl n (Schale)
- gefolgt von der Drehimpulsquantenzahl l bezeichnet durch den zugehörigen Buchstaben (Unterschale)
- hochgestellte Zahl bezeichnet die Besetzung der Unterschale mit Elektronen

12.2.1 Besetzung von elektronischen Zuständen in Mehrelektronenatomen

- Anzahl der möglichen Zustände in Schalen und Unterschalen:

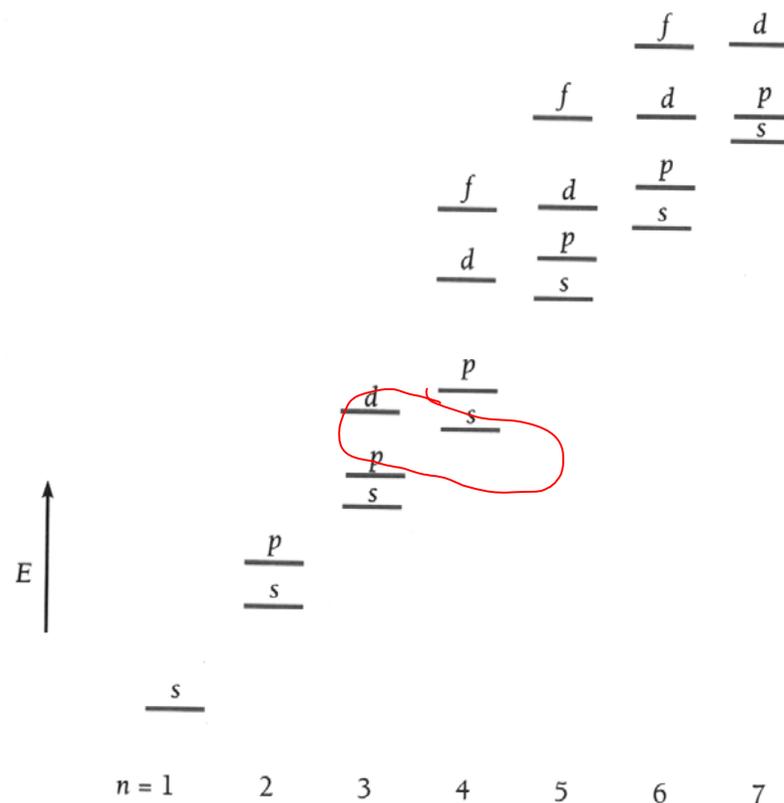
$$\begin{aligned}
 n &= 1, 2, 3, \dots \\
 l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\
 m_l &= -l, \dots, 0, \dots, l \\
 m_s &= \pm \frac{1}{2}
 \end{aligned}$$

- Gesamtzahl der Zustände in einer Schale: $N_{\max} = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 = 2, 8, 18, \dots$

- Abfolge der Besetzung:

$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^6$ $5s^2$
 $4d^{10}$ $5p^6$ $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6p^6$ $7s^2$ $6d^{10}$ $5f^{14}$

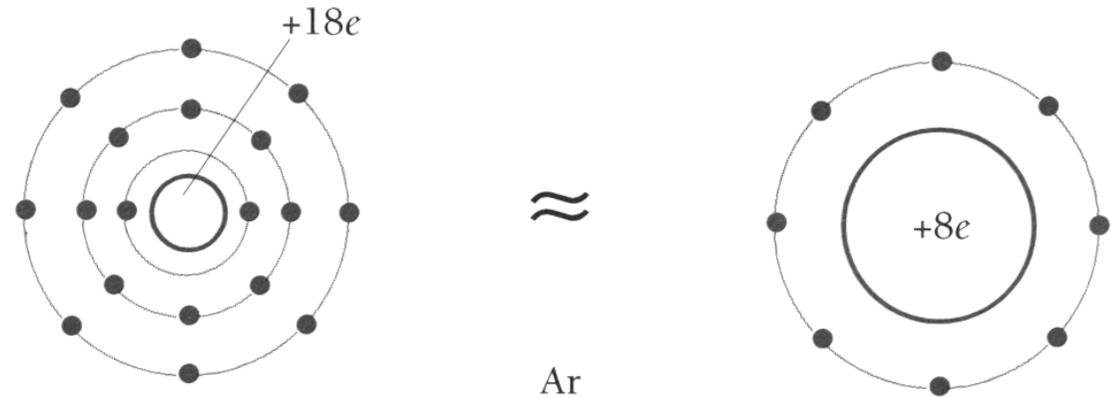
${}_{18}\text{K}a$: $4s^1$ energetisch
 günstiger als $3d^1$



13.3 Abgeschlossene Schalen - Edelgase

abgeschlossene Schale: Eine Schale in der alle möglichen elektronischen Zustände besetzt sind wird abgeschlossen genannt.

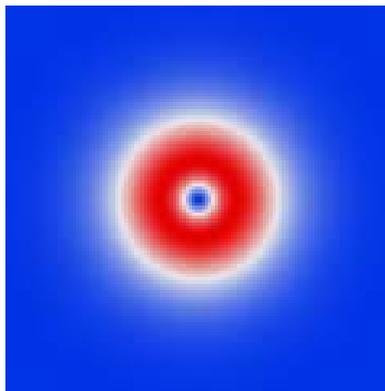
- abgeschlossene s Schale: 2 Elektronen
- abgeschlossene p Schale: 6 Elektronen
- abgeschlossene d Schale: 10 Elektronen
- abgeschlossene f Schale: 14 Elektronen



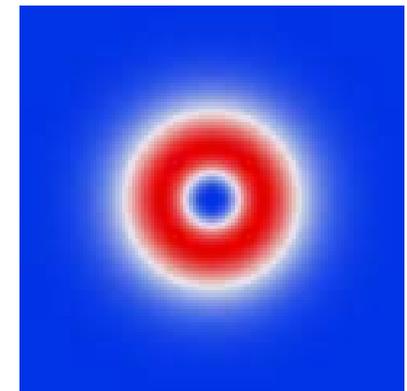
Eigenschaften:

- abgeschlossene Schalen haben einen verschwindenden Gesamtdrehimpuls ($J = 0$)
- abgeschlossene Schalen haben einen verschwindenden Gesamt-Eigendrehimpuls ($L = 0$)
- Elektronen in einer abgeschlossenen Schale sind stark an den Atomkern gebunden, da die Kernladung nur schwach von Elektronen in niedrigeren Schalen abgeschirmt wird
- Atome mit abgeschlossenen Schalen, wie z.B. die Edelgase, sind chemisch vergleichsweise inaktiv

kugelsymmetrische
abgeschlossene $l = 1$
Unterschale



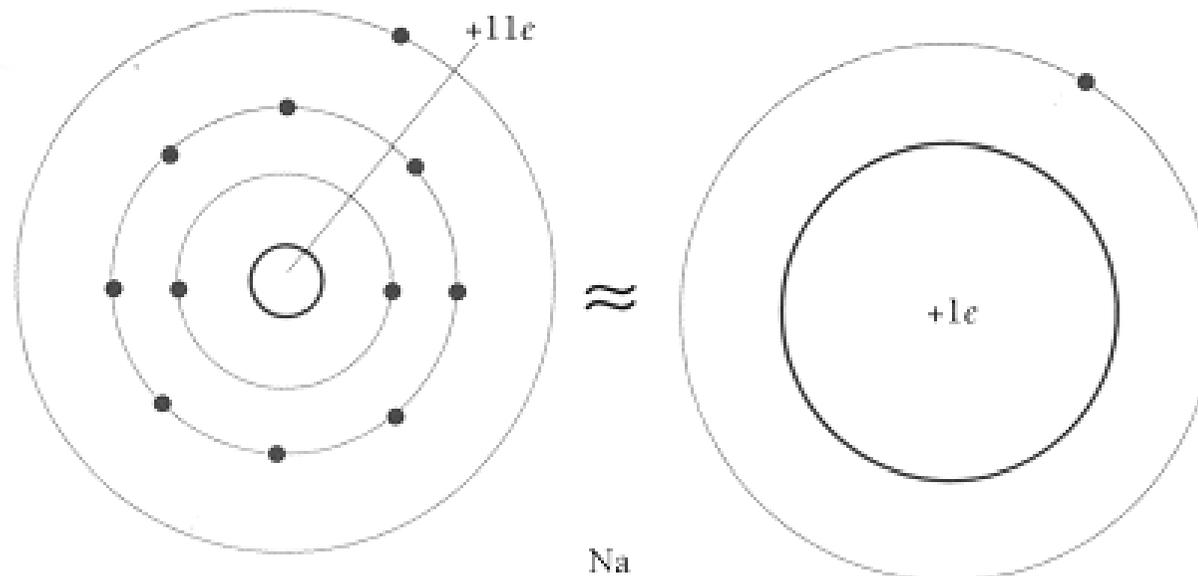
kugelsymmetrische
abgeschlossene $l = 2$
Unterschale



13.4 Alkali Atome:

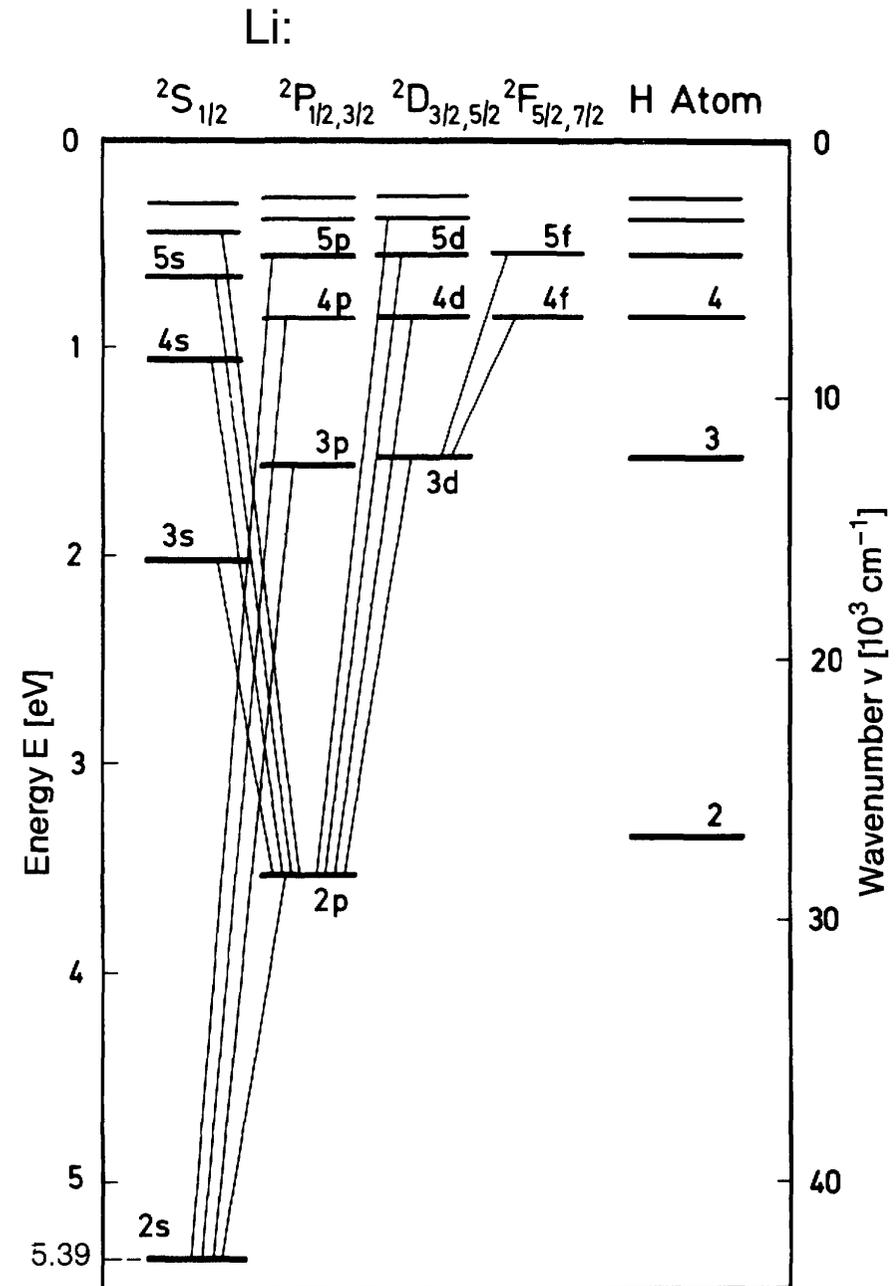
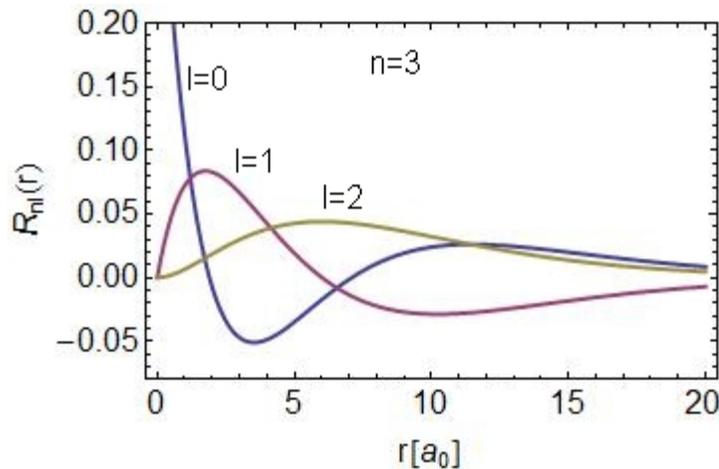
- nur **ein** Elektron in der äussersten Schale - relevante Quantenzahlen n, l, m_l, s, m_s des "Leucht-"Elektrons
- Geringe effektive Kernladung, d.h. Elektron kann leicht von Atom getrennt werden
- Sehr ähnliche Eigenschaften wie Wasserstoffatom

- Energie (abhängig vom Drehimpuls): $E = -\frac{hcR}{(n - \delta_l)^2}$ $\delta_l \dots$ Quantendefekt (=0 für Wasserstoff)



13.4.1 Spektrum von Alkali-Atomen

- einfaches Spektrum (-> häufig in Atomoptik verwendet, ein sehr beliebtes Atom ist z.B. Rubidium für Bose-Einstein-Kondensate)
- Energien verschoben durch Abschirmung des Kerns durch innere Schalen
- Aufhebung der l-Entartung (kein Coulomb $\frac{1}{r}$ - Potential)
- Zustände mit niedrigerem Drehimpuls haben höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe am Kern. Dies führt zu stärkerer Bindung (niedrigeren Energien) auf Grund der stärkeren Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kern.



13.5. Hund'sche Regel

Die Zustände einer Unterschale werden zunächst mit ungepaarten Elektronen derselben Spinquantenzahl m_s besetzt, d.h. mit paralleler Spinausrichtung, die den Gesamtspin maximiert.

Beispiele:	Z	Konfiguration	Spins der p Elektronen
Bor (B)	5	$1s^2 2s^2 2p^1$	\uparrow
Kohlenstoff (C)	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\uparrow \uparrow$
Stickstoff (N)	7	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\uparrow \uparrow \uparrow$
Sauerstoff (O)	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$
Fluor (F)	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$
Neon (Ne)	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

Bemerkungen:

- Die Hund'sche Regel ist durch die **Coulomb-Abstossung** zwischen Elektronen begründet. Elektronen mit demselben Spin in derselben Unterschale haben minimalen räumlichen Überlapp, und somit minimale Abstossung, wenn sie Zustände mit unterschiedlichen magnetischen Quantenzahlen m_l besetzen.
- Der Ferromagnetismus der 3d Metalle Eisen (Fe^{26}), Kobalt (Co^{27}) und Nickel (Ni^{28}) ergibt sich aus der Hund'schen Regel. Z.B.:

Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
----	----	--------------------------------------



13.6 LS-Kopplung in Mehrelektronen-Atomen

- in Mehrelektronen-Atomen ist der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} die vektorielle Summe der Bahndrehimpulse \mathbf{L}_i und der Spins \mathbf{S}_i
- für Mehrelektronen-Atome mit nicht zu hoher Kernladungszahl Z gilt:
- die Bahndrehimpulse \mathbf{L}_i der einzelnen Elektronen koppeln zu einem Gesamtbahndrehimpuls \mathbf{L}

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

- die Spins \mathbf{S}_i der einzelnen Elektronen koppeln zu einem Gesamtspin \mathbf{S}

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

- die resultierenden gesamten Bahn- und Eigendrehimpulse \mathbf{L} und \mathbf{S} wechselwirken durch die LS-Kopplung und bestimmen so den Gesamtdrehimpuls \mathbf{J}

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

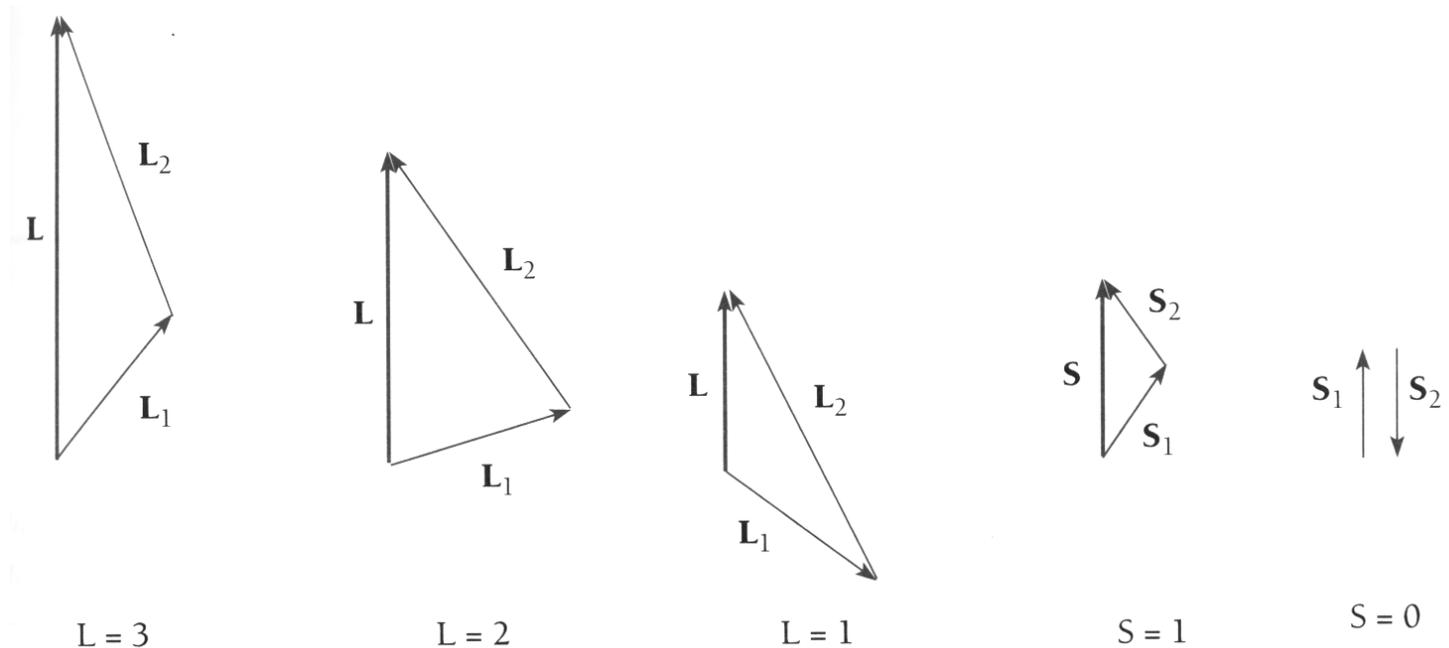
- der Betrag der Drehimpulse \mathbf{L} , \mathbf{S} , \mathbf{J} ist auf die schon bekannte Art und Weise quantisiert.
- Bemerkung: Bei Atomen mit grosser Kernladungszahl Z kann die Kopplung des Spins \mathbf{s}_i des einzelnen Elektrons an seinen eigenen Bahndrehimpuls \mathbf{l}_i zum Gesamtelektronendrehimpuls \mathbf{j}_i überwiegen. Dann koppeln die \mathbf{j}_i der einzelnen Elektronen zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} .

13.6.2 Bestimmung des Gesamtdrehimpuls J

Beispiel: Bestimme die möglichen Werte des Gesamtdrehimpuls J für 2 Elektronen mit Bahndrehimpuls-Quantenzahlen $L_1 = 1$, $L_2 = 2$ und Spin-Quantenzahlen $S_{1,2} = \pm 1/2$.

- drei Möglichkeiten für den Gesamtbahndrehimpuls $L = |L_1 - L_2| \dots |L_1 + L_2| = 1, 2, 3$
- zwei Möglichkeiten für den Gesamtspin $S = |S_1 - S_2| \dots |S_1 + S_2| = 0, 1$ (Singlet- bzw. Triplett Zustand)

- Abbildung der Bahn- und Spin-Drehimpulsvektoren:



- fünf Möglichkeiten für den Gesamtdrehimpuls $J = |L - S| \dots |L + S| = 0, 1, 2, 3, 4$

13.6.3 Term-Symbole

Benennung von elektronischen Zuständen in Mehrelektronenatomen

- genau wie für Eielektronen-Zustände wird der **Gesamtdrehimpuls** von Mehrelektronenatomen mit Buchstaben beschrieben

$L =$	0	1	2	3	4	5	6	...
	S	P	D	F	G	H	I	...

- für Mehrelektronenatome werden Grossbuchstaben verwendet
- ein vor dem Buchstaben hochgestellter Index gibt die Multiplizität des Zustands an, d.h. die Zahl der Möglichkeiten den Gesamtbahndrehimpuls L und den Gesamtspin S zum Gesamtdrehimpuls J zu kombinieren
- für $L > S$ kann der Gesamtdrehimpuls Werte zwischen $|L - S|$ und $|L + S|$ annehmen, d.h. die Multiplizität ist $2S + 1$
- für $S = 0$ ist die Multiplizität 1 , und somit existiert nur ein Zustand mit $J = L$ den man **Singlett** nennt
- für $S = 1/2$ werden die beiden möglichen Zustände ($|L - 1/2|$, $|L + 1/2|$) ein **Dublett** genannt
- für $S = 1$ gibt es drei mögliche Zustände ($|L - 1|$, $|L|$, $|L + 1|$), sie bilden ein **Triplet**
- für $S > L$ ist die Multiplizität gegeben durch $2L + 1$
- Der Gesamtdrehimpuls des Zustands ist durch eine tiefgestellten Index nach dem Buchstaben, der den Gesamtbahndrehimpuls charakterisiert, angegeben.

- ein Beispiel: 'das Dublett P drei halbe'

$$2P_{3/2} :$$

$$L = 1$$

$$J = \frac{3}{2}$$

$$S = \frac{1}{2}$$

- bei Atomen mit einem einzigen Elektron in der äusseren Schale wird die Hauptquantenzahl n der Bezeichnung des Zustands vorangestellt.
- ein Beispiel: Natrium (Na):

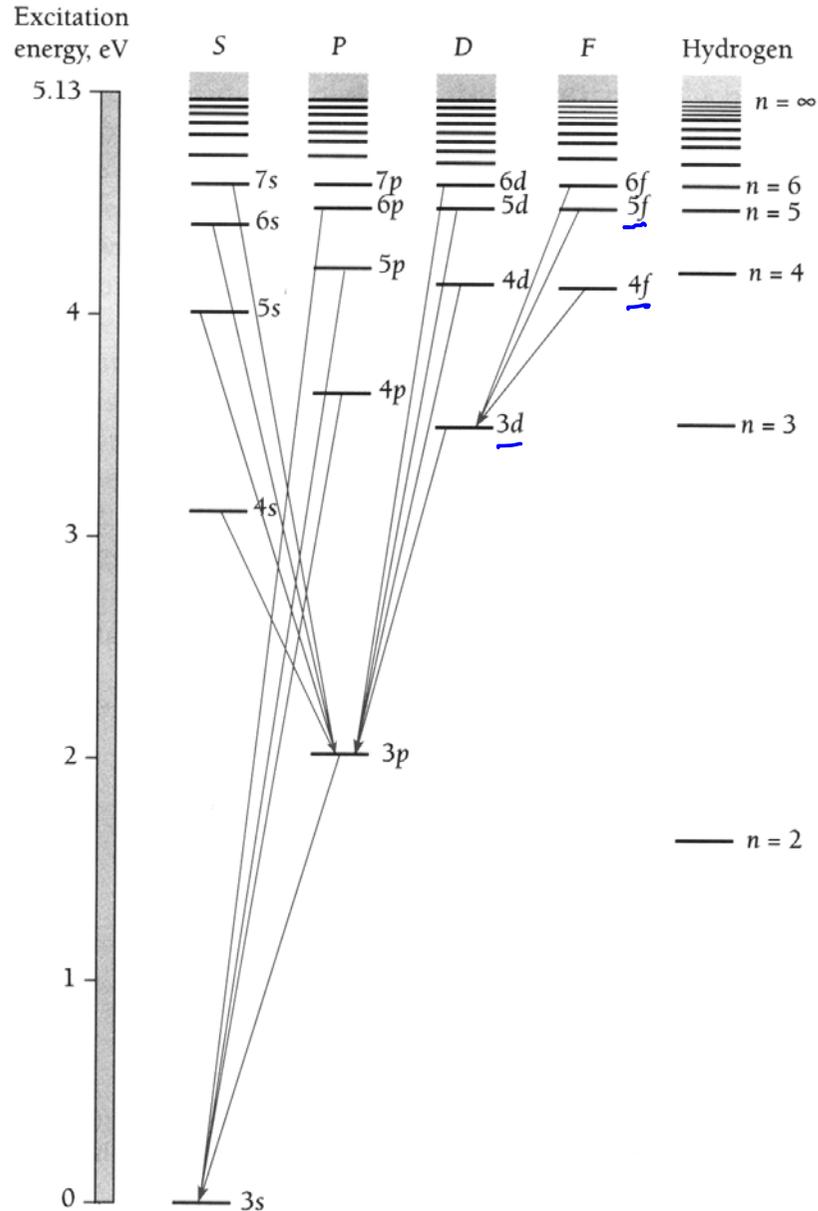
$$3^2S_{1/2}$$

$$n = 3, l = 0, s = \frac{1}{2}$$

$$L = 0, J = \frac{1}{2}$$

13.7 Spektren von Mehrelektronenatomen

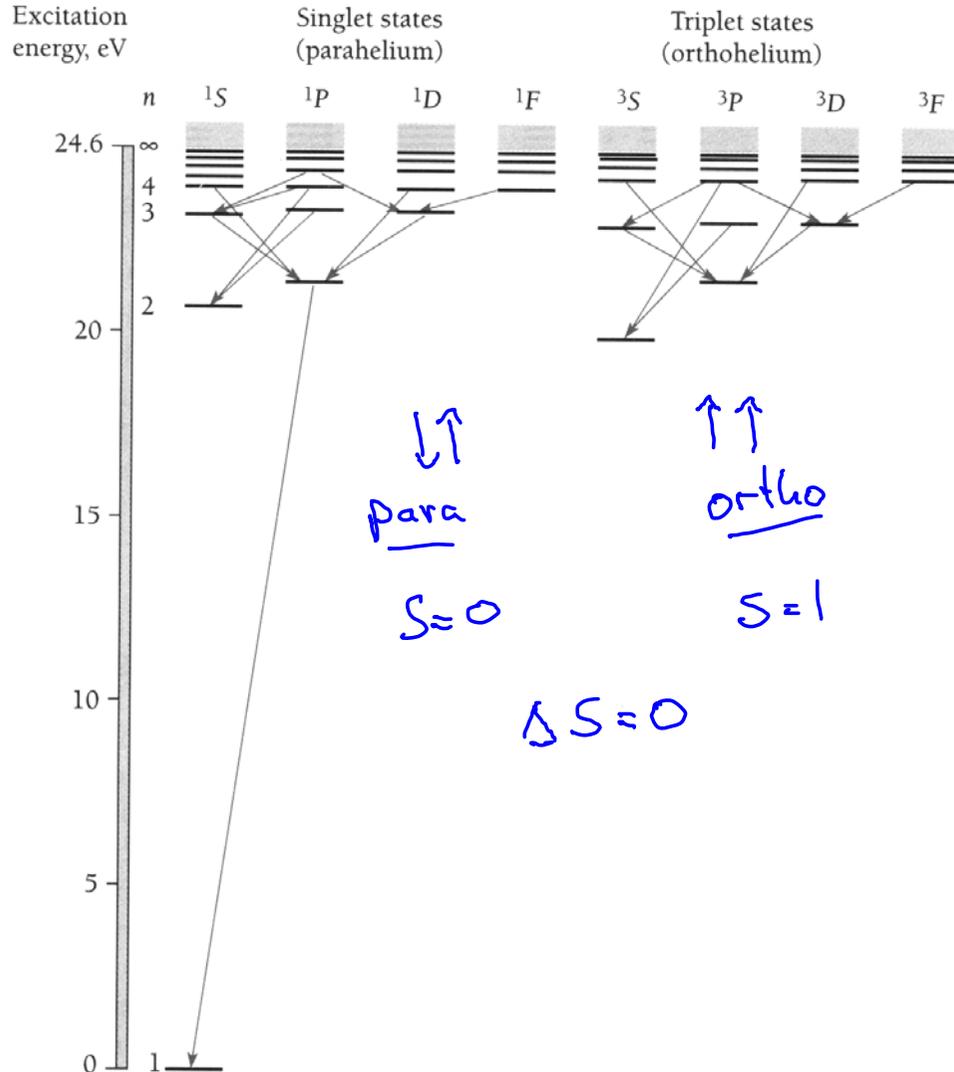
13.7.1 Das Spektrum des Natrium (Na, Z = 11) (siehe auch Li-Spektrum in 12.4.1)



- Elektronen-Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- einzelnes s-Elektron im von abgeschlossenen Schalen abgeschirmten Feld des Kerns
- für grosse Drehimpuls-Quantenzahlen l (z.B. $3d$, $4f$, $5f$, $6f$) sind die Energien ähnlich denen des Wasserstoff-Atoms
- Zustände mit niedrigerem Drehimpuls haben höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe am Kern. Dies führt zu stärkerer Bindung (niedrigeren Energien) auf Grund der stärkeren Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kern.

13.7.2 Das Spektrum des Helium (He, Z = 2)

- 2 Elektronen im $1s$ Grundzustand: Elektronenkonfiguration $1s^2$
- Gezeigt sind Energieniveaus eines einzelnen angeregten Elektrons. Das zweite Elektron verweilt im Grundzustand.



- LS-Kopplung überwiegt:
Auswahlregeln bei LS-Kopplung:

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

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

$$\Delta S = 0$$

- bei Einelektron-Übergängen ist $\Delta L = 0$ verboten und $\Delta l = \pm 1 = \Delta L$ verlangt
- für Anfangs-Zustände mit $J = 0$, muss J sich um ± 1 ändern
- Übergänge zwischen para- und ortho-Helium sind nur durch Stöße nicht aber durch Aussendung von Photonen ($\Delta S = 0$) möglich.
- im Zustand mit $n = 1$ kann auf Grund des Pauli-Prinzips kein Triplett-Zustand existieren
- hohe Bindungsenergien
- die grösste in einem Element vorkommende Ionisierungsenergie

13.7.3 Das Spektrum des Quecksilber (Hg, Z = 80)

- 2 Elektronen in der äussersten Schale, 78 Elektronen in abgeschlossenen inneren Schalen
- Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$

- das Spektrum ist für den Fall gezeigt, dass sich eines der beiden Elektronen im Zustand mit der niedrigsten möglichen Energie befindet

- sowohl **Singlett-** ($S=0$) als auch **Triplet-** ($S=1$) Zustände der äusseren Elektronen werden beobachtet

- Verletzung der $\Delta S = 0$ Auswahl-Regel, z.B. bei $6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$ Übergängen

- Bei dem $3^3P_2 \rightarrow 1^1S_0$ Übergang sind sowohl die $\Delta S = 0$ als auch die $\Delta J = 0, \pm 1$ Auswahlregeln verletzt. Bei $3^3P_0 \rightarrow 1^1S_0$ ist ebenfalls die Regel, dass kein Übergang zwischen zwei Zuständen mit $J=0$ existieren kann, verletzt. Daher sind diese Übergänge unwahrscheinlich und die zugehörigen Zustände metastabil.

- Dies sind Anzeichen dafür, dass die LS -Kopplung nicht mehr überwiegt. In Atomen mit hoher Kernladungszahl Z überwiegt die JJ -Kopplung.

