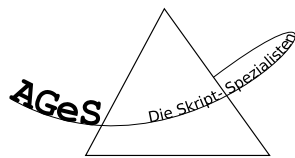


Atom- und Molekülphysik

(Kompendium)

Herausgegeben von



Jeffrey Kelling
Felix Lemke
Stefan Majewsky

Stand: 23. Oktober 2008

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----------|
| Struktur des H-Atoms | 3 |
| Grundgrößen | |
| Feinstrukturkorrekturterme (durch Elektroneneigenschaften) | |
| Hyperfeinstrukturkorrekturterme (durch Kernstruktur) | |
| Mehrniveau- und Mehrelektronensysteme | 4 |
| Dipol-Auswahlregeln | |
| Aufbau von Mehrelektronensystemen | |
| Besondere Gruppen von Elementen und Atomen | |
| Atome in äußeren Feldern | 5 |
| Zeeman-Effekt | |
| Stark-Effekt | |
| Spektroskopie | |
| Molekülphysik | 6 |
| Bindungsarten | |
| Rotationsniveaus | |
| Schwingungsniveaus | |

Grundgrößen

| Quantenzahl | Abhängige Größe | Zusammenhang |
|----------------------------|-----------------|---|
| Hauptqz. $n = 0, 1, \dots$ | Energie | $E = -hcR_\infty \cdot \frac{Z^2}{n^2}$ |

- Rydberg-Konstante: $R_\infty = \frac{m_e}{2\hbar c} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \hbar} \right)^2$
- Zweikörperproblem: $m_e \rightarrow \frac{m_e}{1+m_e/m_k}$ bzw. $R_\infty \rightarrow R_\infty \cdot \frac{1}{1+m_e/m_k}$ mit der Kernmasse m_k

| Quantenzahl | Abhängige Größe | Zusammenhang |
|---|-----------------|---|
| Bahndrehimpulsqz. $l = 0, \dots, n-1$ $m_l = -l, \dots, l$ | Bahndrehimpuls | $ \vec{L} = \sqrt{l \cdot (l+1)} \cdot \hbar$ $L_z = m_l \cdot \hbar$ |

- Magnetisches Moment: $\vec{\mu}_l = -\frac{g_l \cdot \mu_B}{\hbar} \cdot \vec{L}$ (Vorzeichen ist Konvention) mit $g_l = 1$ (Landé-Faktor)
- Komponenten des magnetischen Momentes: $(\mu_l)_z = -m_l \cdot g_l \mu_B$
- Bohrsches Magneton: $\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2m} \approx 0,9274 \cdot 10^{-23} \text{ J/T}$

| Quantenzahl | Abhängige Größe | Zusammenhang |
|--------------------------------------|------------------------|---|
| Spinqz. $s = 1/2$ $m_s = \pm 1/2$ | Eigendrehimpuls (Spin) | $ \vec{S} = \sqrt{s \cdot (s+1)} \cdot \hbar$ $S_z = m_s \cdot \hbar$ |

- Magnetisches Moment: $\vec{\mu}_s = -\frac{g_s \cdot \mu_B}{\hbar} \cdot \vec{S}$ mit $g_s \approx 2$
- Komponenten des magnetischen Momentes: $(\mu_s)_z = -m_s \cdot g_s \mu_B$

| Quantenzahl | Abhängige Größe | Zusammenhang |
|--|----------------------|---|
| Elektronendrehimpulsqz. $j = l \pm s (> 0!)$ $m_j = -j, \dots, j$ | Elektronendrehimpuls | $ \vec{J} = \sqrt{j \cdot (j+1)} \cdot \hbar$ $J_z = m_j \cdot \hbar$ |

- Elektronendrehimpuls: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, somit $m_j = m_l + m_s$
- Elektronendrehimpulsquantenzahl: $j = \begin{cases} l + s & \text{parallele } LS\text{-Einstellung} \\ l - s & \text{antiparallele } LS\text{-Einstellung} \end{cases}$

| Quantenzahl | Abhängige Größe | Zusammenhang |
|---|-----------------|---|
| Kerndrehimpulsqz. $i = 0, 1/2, \dots$ $m_i = -i, \dots, i$ | Kerndrehimpuls | $ \vec{I} = \sqrt{i \cdot (i+1)} \cdot \hbar$ $I_z = m_i \cdot \hbar$ |

- Magnetisches Moment: $\vec{\mu}_i = -\frac{g_i \cdot \mu_N}{\hbar} \cdot \vec{I}$ mit $\mu_N = m_e/m_p \cdot \mu_B$
- Atomdrehimpuls: $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ (mit Quantenzahl $f = i \pm j$ in völliger Analogie zu j)

Im zeitlichen Mittel verschwinden die x - und y -Komponenten von \vec{L} , \vec{S} , \vec{J} , \vec{I} , \vec{F} , $\vec{\mu}_l$, $\vec{\mu}_s$ und $\vec{\mu}_i$.

Feinstrukturkorrekturterme (durch Elektroneneigenschaften)

- Spin-Bahn-Kopplung: $\Delta E_{LS} = -E \cdot \frac{\alpha^2 \cdot Z^2}{\hbar^2} \cdot \frac{n}{l \cdot (l+1/2) \cdot (l+1)} \cdot \vec{S} \cdot \vec{L}$
Feinstrukturkonstante: $\alpha := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \hbar c} \approx \frac{1}{137}$
- relativistische Rechnung: $\Delta E_{\text{rel}} = -E \cdot \frac{\alpha^2 \cdot Z^2}{n^2} \cdot \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right]$
- endliche Ladungsdichte des Kerns: $\Delta E_{\text{Darwin}} = E \cdot \frac{\alpha^2 \cdot Z^2}{n}$ für $l = 0$
- Lamb-Shift (quantisiertes Feld): $\Delta E_{\text{Lamb}} \sim \frac{Z^4}{n^3}$ für $l = 0$
- Gesamte Feinstrukturkorrektur: $\Delta E_{\text{fs}} = E_n \cdot \frac{\alpha^2 \cdot Z^2}{n^2} \cdot \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right)$

Hyperfeinstrukturkorrekturterme (durch Kernstruktur)

- Kern-Elektron-Kopplung: $\Delta E_{\text{hfs}} = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_e(\vec{r}=0) = A \cdot m_j m_i$ mit $A = \frac{\mu_i \cdot \overline{B_e(r=0)}}{I J} = \frac{\mu_n \cdot g_I \cdot \overline{B_e(r=0)}}{J}$
- inhomogene Kernladungsverteilung (zum Beispiel Quadrupol)
- massenabhängiger Isotopieeffekt (relevant für kleine Nukleonenzahlen): Änderung der reduzierten Masse
- volumenabhängiger Isotopieeffekt (relevant für große Nukleonenzahlen): Variation der Elektronenkreisbahn führt zu Variation der Energie

Dipol-Auswahlregeln

- Übergänge zwischen Grobstrukturniveaus: $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta m_l = 0, \pm 1$
 - σ -Übergänge: $\Delta m = \pm 1$ (hervorgerufen durch zirkular polarisiertes Licht)
 - π -Übergänge: $\Delta m = 0$ (hervorgerufen durch linear polarisiertes Licht)
- Übergänge zwischen Feinstrukturniveaus: $\Delta j = 0, \pm 1$ und $\Delta m_j = 0, \pm 1$ (außer $j = 0 \rightarrow j = 0$)
- analog für Hyperfeinstrukturniveaus

Aufbau von Mehrelektronensystemen

- Pauli-Prinzip: Zwei Elektronen im Zentralfeld des Atomkerns können nicht im selben Zustand sein. Ein Zustand wird durch die Quantenzahlen-Quadrupel n, l, m_l, m_s oder n, l, j, m_j beschrieben.
- Zustände einer (Unter)Schale: $(n)^{2S+1}L_J$ mit $L = |\sum m_l|$, $S = |\sum m_s|$ und $J = |L - S|, \dots, |L + S|$
 - Eine Unterschale n, l kann maximal $2(2l + 1)$ Elektronen aufnehmen.
 - Eine Schale n kann maximal $2n^2$ Elektronen aufnehmen.
 - Der Grundzustand des Atoms ergibt sich den Hundschen Regeln:
 1. Eine volle (Unter)Schale hat stets den Zustand 1S_0 .
 2. Im Grundzustand ist S maximal.
 3. Im Grundzustand ist L maximal.
 4. Im Grundzustand ist $J = |L - S|$ bei weniger und $J = |L + S|$ bei mehr als halbgefüllter Schale.
- Auffüllreihenfolge der Unterschalen: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 5d/4f 6p 7s 6d/5f 7p ...
- Anomalie: Streben nach halbgefüllten Schalen, zum Beispiel Cr, Cu, Ag

Besondere Gruppen von Elementen und Atomen

- *Alkaliatome*: ein Elektron auf einer nicht gefüllten Schale – Singulett- und Triplettzustände
 - ausgeprägte Hyperfeinstrukturaufspaltung (scharfe, breite, intermediäre Übergänge)
 - Tauchbahnen \rightarrow effektive HQZ: $n^* = n - \alpha(l) + \beta(l)/n^2$ (relevant für S - und P -Zustände)
 - kein Übergang zwischen Singulett- und Triplettzuständen (aufgrund Auswahlregeln)
- *Erdalkaliatome* und weitere $2e^-$ -Systeme (Zn, Cd, Hg) – Singulett-, Dublett- und Triplettzustände
 - ähnlich zu Alkaliatomen (Tauchbahnen)
 - Interkombinationsübergänge: Übergänge zwischen bestimmten Singulett- und Triplettzuständen möglich aufgrund intermediärer Kopplung der Zustände
- *Mehrelektronensysteme* – Singulett-, Dublett-, Triplett- und Quartettzustände
 - keine Trennung zwischen reinen Singulett- und Triplettzuständen möglich; viele Interkombinationsübergänge
 - Auftreten deutlicher Quadrupolübergänge
 - Edelgase: nur abgeschlossene Schalen; bei Ionisation (Entfernung eines Elektrons) entsteht ein Loch, an das andere Elektronen koppeln können – Gesamtdrehimpuls $\vec{K} = \vec{J} + \vec{L}$ (Bezeichnung der entstehenden Konfigurationen: $(P_{1/2})l[K]_j$ und $(P_{3/2})l[K]_j$)
- *positive Ionen* A^{n+} – n Elektronen fehlen; Energiekorrekturen:
 - Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen ($\sim Z^2$) und zwischen Elektronen und Kern (bei He-artigen Atomen; $\sim (Z - \delta)^2$ mit Kernabschirmungsfaktor δ)
 - bei H-artigen Atomen: für $l \neq 0$ Dublettaufspaltung $\sim Z^4$
- *negative Ionen* A^{n-} – n Elektronen (meist nur eines) werden aufgenommen
 - Elektronenaffinität: $E_{EA}(A) = E_{ges}(A) - E_{ges}(A^-) > 0$ bei stabilen Ionen; besonders hoch bei Halogenen und Edelmetalle

Zeeman-Effekt

- Aufspaltung beim Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes \vec{B} – Störungsrechnung nötig
- normaler Zeeman-Effekt (Grobstruktur): $\Delta\omega = \Delta m_l \cdot \frac{eB}{2m}$ und $\Delta\bar{\nu} = \Delta m_l \cdot \frac{\mu_B \cdot B}{hc}$ (beachte Auswahlregeln)
Beim anormalen Zeeman-Effekt unterscheidet man die folgenden Bereiche:

- Russel-Saunders-Bereich ($\Delta E_{LS} \gg \Delta E_B$): $\Delta E_B = m_j \cdot g_j \cdot \mu_B \cdot B$ mit $g_j = 1 + \frac{\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2}{2\vec{J}^2}$
- Landau-Bereich ($\Delta E_{LS} \approx \Delta E_B$, quadratischer Zeeman-Effekt): $E_{\text{ges}} = (n + \frac{1}{2}) \cdot \hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 \cdot k_z^2}{2m}$ mit $\omega_c = \frac{eB}{2m}$
- Paschen-Back-Bereich ($\Delta E_{LS} \ll \Delta E_B$): $\Delta E_B = (m_l + 2m_s) \cdot \mu_B \cdot B$

Eine ähnliche Aufteilung gibt es in der Hyperfeinstruktur: (ohne Betrachtung des nichtlinearen Bereiches)

- linearer Bereich ($\Delta E_{\text{hfs}} \gg \Delta E_B^{\text{hfs}}$): $\Delta E_B^{\text{hfs}} = m_f \cdot g_f \cdot \mu_B \cdot B$ mit $g_f = g_j \cdot \frac{\vec{F}^2 + \vec{J}^2 - \vec{I}^2}{2\vec{F} \cdot \vec{J}}$
- Paschen-Back-Bereich ($\Delta E_{\text{hfs}} \ll \Delta E_B^{\text{hfs}}$): $\Delta E_B^{\text{hfs}} = m_j \cdot g_j \cdot \mu_B \cdot B - \frac{m_e}{m_p} \cdot g_i \cdot \cos(\vec{I}, \vec{B}) \cdot \mu_B \cdot B$ (hinterer Term vernachlässigbar)

Stark-Effekt

- Aufspaltung beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes \vec{F} – Störungsrechnung nötig
- $\Delta E_{\text{fs}} \ll \Delta E_F$: linearer Term dominiert (H-artige Atome)
- $\Delta E_{\text{fs}} \gg \Delta E_F$ oder $S = 0$ mit $\Delta E_{\text{fs}} = 0$: quadratischer Term dominiert (Mehrelektronensysteme)
- neue Quantenzahlen: $n_1, n_2 = 0, \dots, n-1$ mit $n = n_1 + n_2 + |m_l| + 1$
- Energieeintrag erster Ordnung: $\Delta E^{(1)} = \frac{3}{2}a_0 \cdot eF \cdot \frac{n}{Z} \cdot (n_1 - n_2)$ (Schwarzschild-Epstein-Formel)
- maximale Energieaufspaltung: $\delta E^{(1)} = 3a_0 \cdot eF \cdot \frac{n}{Z} \cdot (n-1)$
- Energieeintrag zweiter Ordnung: $\Delta E^{(2)} = -\frac{4\pi\epsilon_0 \cdot F^2}{16} \cdot \left(\frac{n}{Z}\right)^4 \cdot (17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9|m_l|^2 + 19)$
- Spezialfall für $n = 1$ (H-Atom): $\Delta E_{100}^{(1)} = 0$, $\Delta E_{100}^{(2)} = -8\pi\epsilon_0 \cdot \frac{a_0^3}{Z^4} \cdot F^2 = -\frac{\alpha}{2} \cdot \vec{F}^2$ mit $\alpha = 7,42 \cdot \frac{1}{Z^4} \cdot \frac{\text{C} \cdot \text{nm}^2}{\text{V}}$
- Spezialfall für $n = 2$ und $m_l = 0$: $\Delta E_{210}^{(1)} = \pm 3a_0 \cdot eF$

Spektroskopie

- *Röntgenspektroskopie*: Ionisierung des Atoms mittels Elektronen \rightarrow Herunterfallen von Elektronen in höheren Schalen in Loch \rightarrow Emission von Strahlung
- *Röntgenspektrum*: Bremsstrahlung anfliegender Elektronen (breites Spektrum), Emissionsstrahlung der meist kaskadenartig fallenden Elektronen (scharfe Linien)
- *Photoemissionsspektroskopie*: Ein Elektron mit der Bindungsenergie E_{B1} wird durch ein Photon aus der Hülle geschlagen; der Rest der Photonenenergie beschleunigt das Elektron (scharfe Linien).

$$E_{\text{kin}} = h\nu_0 - E_{B,\text{max}} - E_{B1} \quad \text{mit} \quad E_{B,\text{max}} = \text{Bindungsenergie des höchsten Zustandes}$$

- *Augerspektroskopie*: In das entstehende Loch rutscht ein Elektron mit E_{B2} nach, wobei das emittierte Photon ein noch höher liegendes Elektron mit E_{B3} herauschlägt; dieses wird mit der restlichen Energie beschleunigt. (unscharfe Linien)

$$E_{\text{kin}} = E_{B1} - E_{B2} - E_{B3}$$

Bindungsarten

- *kovalente (homöopolare) Bindung* durch Überschneidung von Orbitalen; stark und gerichtet; bei Nichtmetallen, organischen Elementen und Gasmolekülen
 - Bindung nur bei halbgefüllten Orbitalen und antiparallelen Elektronenspins möglich \Rightarrow Elektronen bewegen sich in gemeinsamem Orbital.
 - σ -Bindung: rotationssymmetrisch, stark. Z.B.: $s-s$, $s-sp$, $s-p_z$ (schwächer)
 - π -Bindung: Keine Drehung möglich, schwächer. Z.B.: $p-p$, $s-p_x$
 - Zur Bindung werden die äußeren S- und P-Elektronen (Valenzelektronen) herangezogen – Oktettregel, Streben nach energetisch günstigstem Zustand.
 - *sp-Hybridisierung*: Anheben eines Elektrons aus einem voll besetzten S-Orbital, bedarfsabhängige Bildung von *sp*-Hybridorbitalen. Erhöht die Wertigkeit des Atoms um zwei.
 - Zwei Atome können miteinander nur eine σ -Bindung haben, weitere sind π -Bindungen, Bildung von *sp*-Orbitalen erfolgt entsprechend.
 - Im Hybridzustand addieren sich die Wellenfunktionen der beteiligten Orbitale wie folgt

$$\begin{aligned}
 \psi_1^{\text{sp}3} &= \frac{1}{2} \cdot [\psi(2s) + \psi(2p_x) + \psi(2p_y) + \psi(2p_z)] \\
 \psi_2^{\text{sp}3} &= \frac{1}{2} \cdot [\psi(2s) + \psi(2p_x) - \psi(2p_y) - \psi(2p_z)] \\
 \psi_3^{\text{sp}3} &= \frac{1}{2} \cdot [\psi(2s) - \psi(2p_x) + \psi(2p_y) - \psi(2p_z)] \\
 \psi_4^{\text{sp}3} &= \frac{1}{2} \cdot [\psi(2s) - \psi(2p_x) - \psi(2p_y) + \psi(2p_z)] \\
 \psi_1^{\text{sp}2} &= \sqrt{\frac{1}{3}} \cdot \psi(ns) + \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \psi(np_x) \\
 \psi_2^{\text{sp}2} &= \sqrt{\frac{1}{3}} \cdot \psi(ns) - \sqrt{\frac{1}{6}} \cdot \psi(np_x) + \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \psi(np_y) \\
 \psi_3^{\text{sp}2} &= \sqrt{\frac{1}{3}} \cdot \psi(ns) - \sqrt{\frac{1}{6}} \cdot \psi(np_x) - \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \psi(np_y) \\
 \psi_1^{\text{sp}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\psi(2s) + \psi(2p_x)] \\
 \psi_2^{\text{sp}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\psi(2s) - \psi(2p_x)]
 \end{aligned}$$

- *Ionenbindung (heteropolare Bindung)* durch kompletten Austausch eines Elektrons; stark und gerichtet; bei Nichtmetall-Metall-Bindungen und manchen organischen Elementen
- *metallische Bindung* durch Delokalisation von Außenelektronen; mittelstark und ungerichtet; bei Metallen und dotierten Polymeren
- *van-der-Waals-Bindung* durch Kopplung der magnetischen Momente der Atome oder Polarisierbarkeiten der Atome (die unter äußeren Einflüssen zu sich gegenseitig erhaltenden magnetischen Momenten führen); schwach und gerichtet
- *Wasserstoffbrückenbindung* durch quantenmechanische Kopplung eines H-Atoms und eines elektronegativen Atoms; intermolekulare Bindung, als solche stark und gerichtet

Rotationsniveaus

- Energieniveaus: $E_{\text{rot}} = \vec{L}_{\text{mol}}^2 / 2I = B \cdot L(L+1)$ mit $B = \hbar^2 / 2I$
- Molekülträgheitsmoment: $I = \sum_i m_i \cdot r_i^2$ (r_i = Abstand des i -ten Atoms vom Schwerpunkt)
- Zwei-Atom-Molekül: $I = \mu \cdot r_0^2$ (r_0 = Bindungslänge)
- Übergangsregel: $\Delta L = -1, 0, 1$ (P-, Q- und R-Zweig)

Schwingungsniveaus

- Energieniveaus: $E_{\text{osz}} = \hbar\omega \cdot (n + \frac{1}{2})$
- Übergangsregel: $\Delta n = \pm 1$
- Achtung: In unterschiedlichen Oszillatorniveaus ändern sich das Trägheitsmoment und damit die Rotationsenergieniveaus aufgrund der unterschiedlichen mittleren Abstände.