

# Atomstruktur + Spektren

17.11.2014

## Wasserstoffähnliche Systeme:

$1e^-$ -Systeme ( $H^0, He^+, Li^{2+}, \dots$ )

→ Verwendung des Coulombpotentials

$$V = -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$\epsilon_0$ : Vakuumdielektrizität

$z$ : Kernladung

$e$ : Elementarladung

$r$ : Abstand Kern-Elektron

⇒ resultierende Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 \psi - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi$$

→ komplexes System: 2 Teilchen  
6 Koordinaten

→ Vereinfachen  $\nabla$  (Näherung)

→ Relativbewegung  $e^-$  vs. Kern

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_k} + \frac{1}{m_e}$$

reduzierte Masse

Näherung  $\frac{1}{\mu} \approx \frac{1}{m_e}$  da  $m_e \ll m_k$

→ Variablentrennung

$$\psi(r, \phi, \theta) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

↑

radialer  
Anteil

↑

Winkelabhängigkeit  
Anteil

# Radiale Schrödinger Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 r R(r)}{dr^2} + V_{\text{eff}} r R(r) = E r R(r)$$

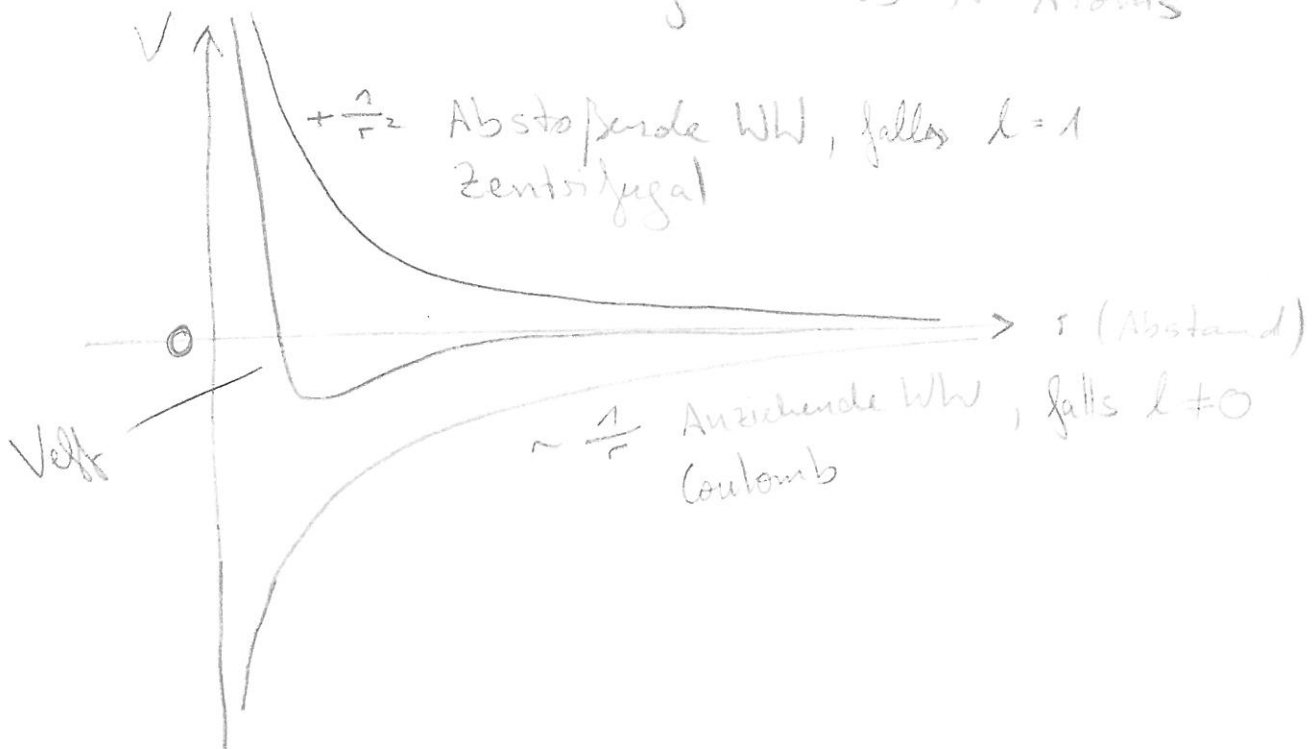
aus der Transformation  
in Kugelkoordinaten

mit  $V_{\text{eff}} = -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$

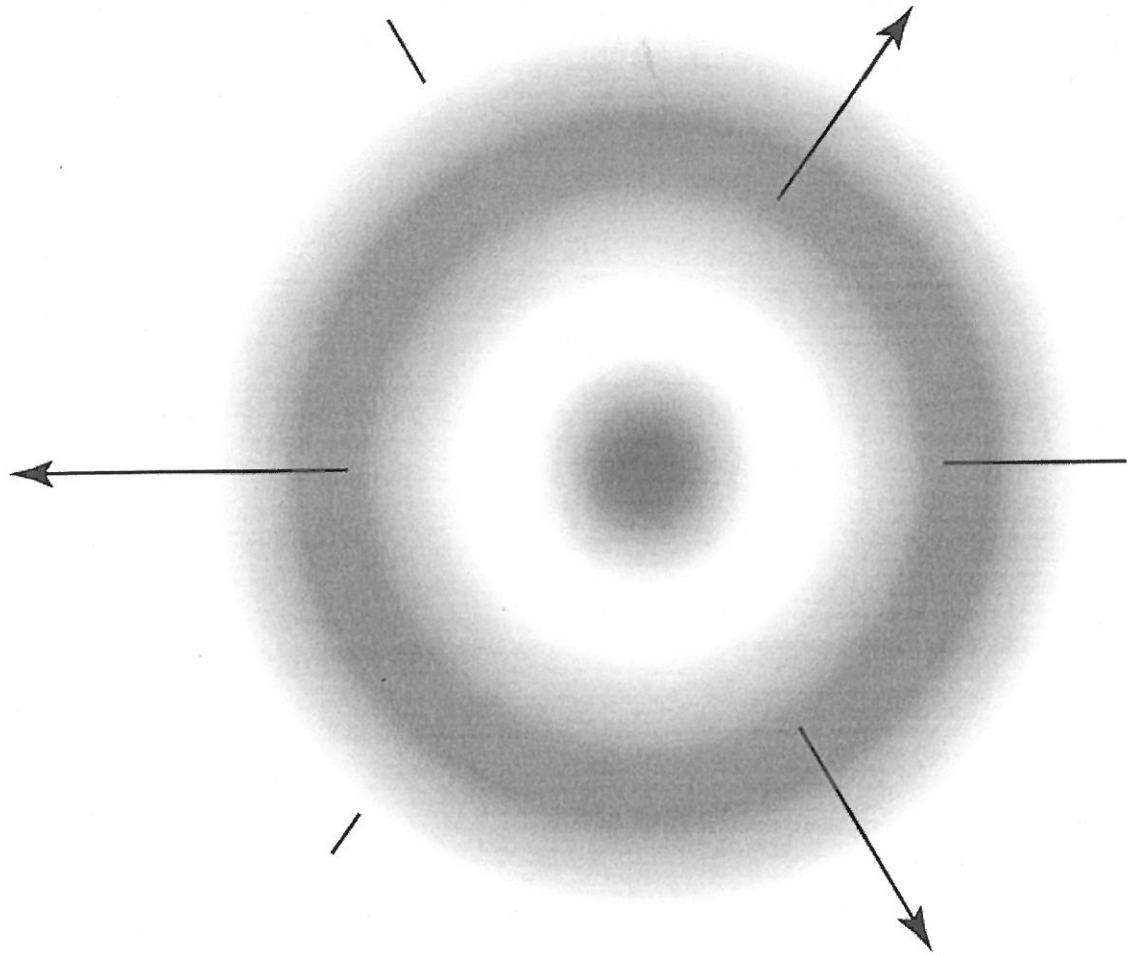
Coulomb  
Kraft

Zentrifugal (Drehimpuls)  
Kraft

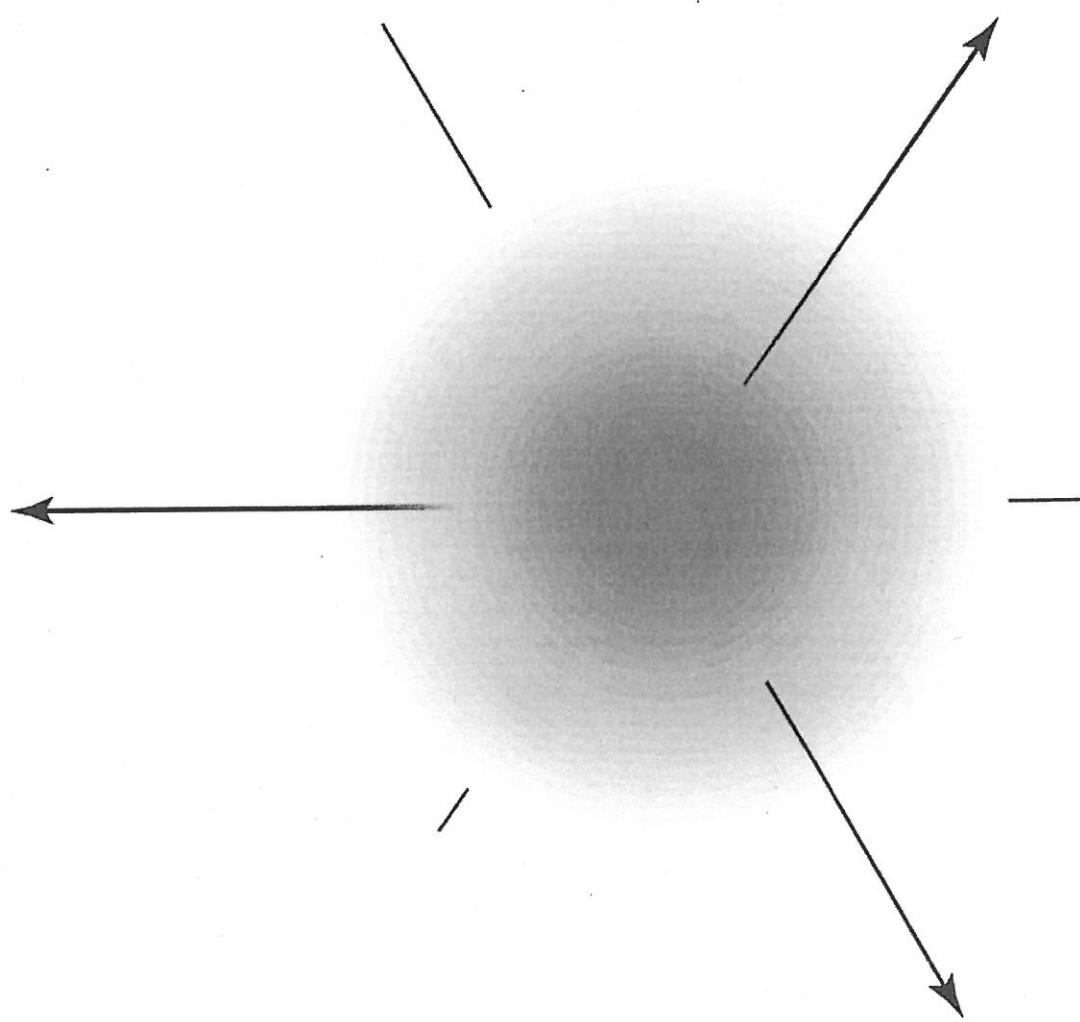
⇒ Potentielle Energie aus H-Atom



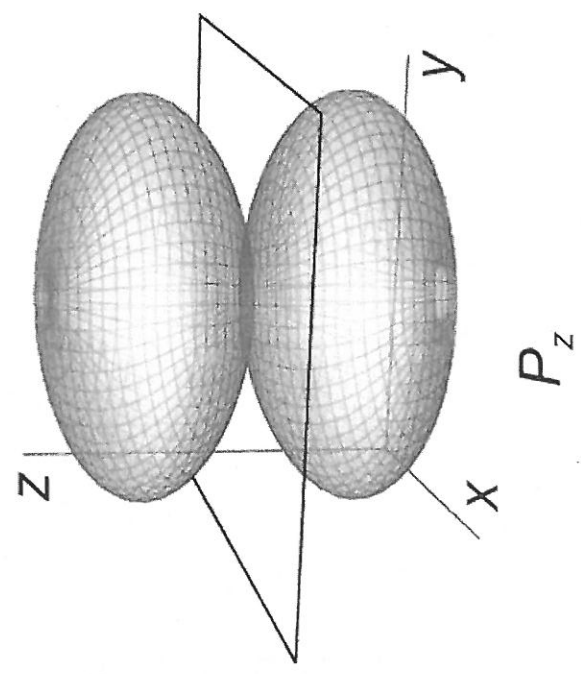
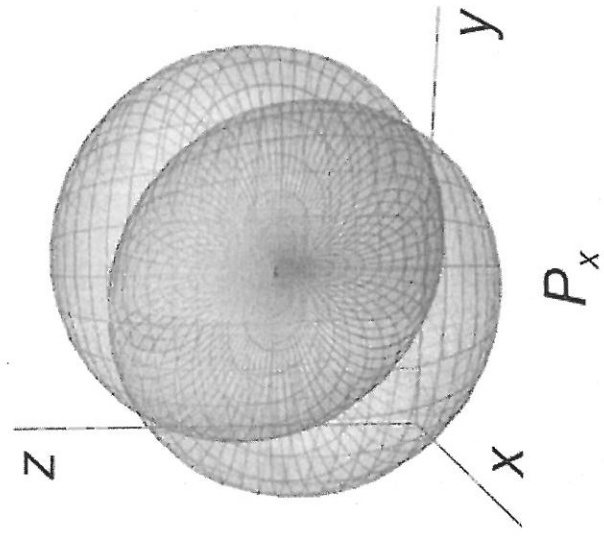
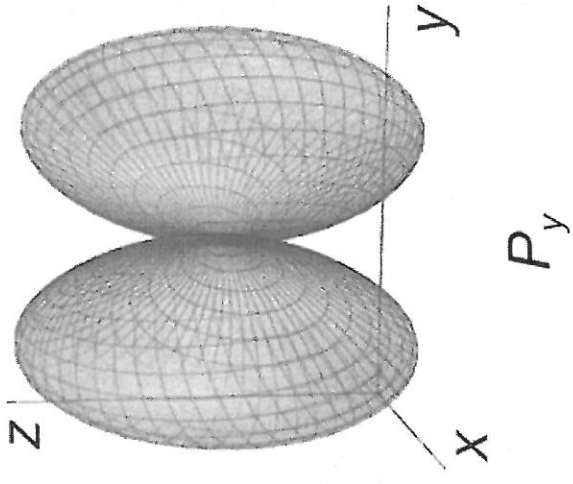
⇒ Wellenfkt für  $l=0$  und  $l \neq 0$  sollten sich  
deutlich unterscheiden

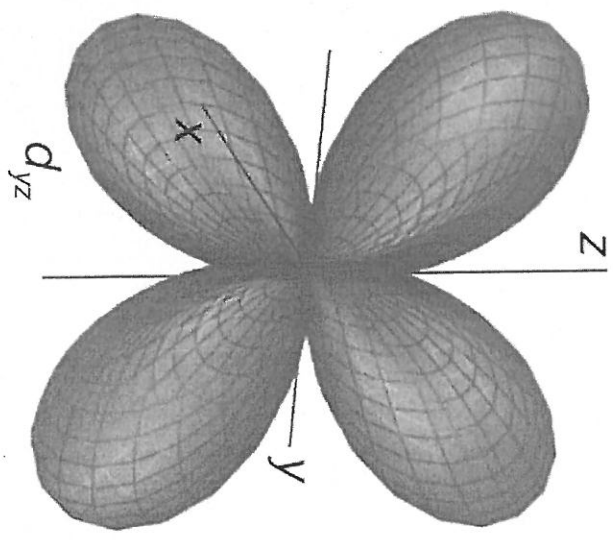
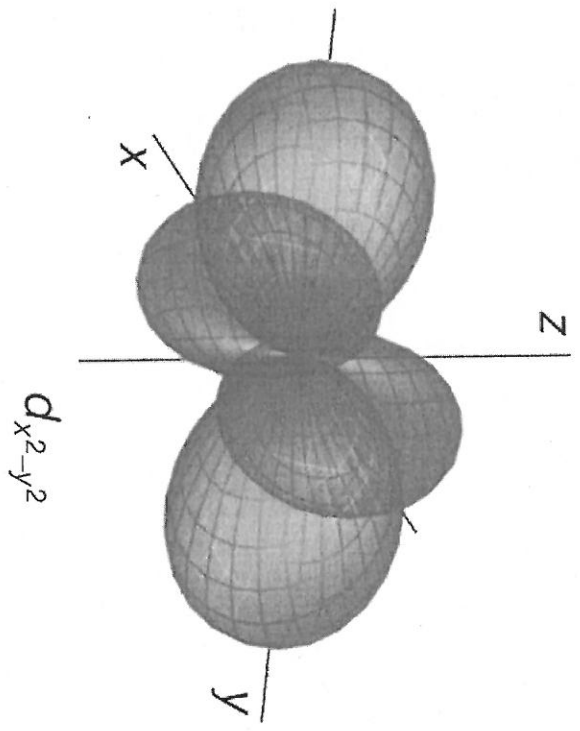
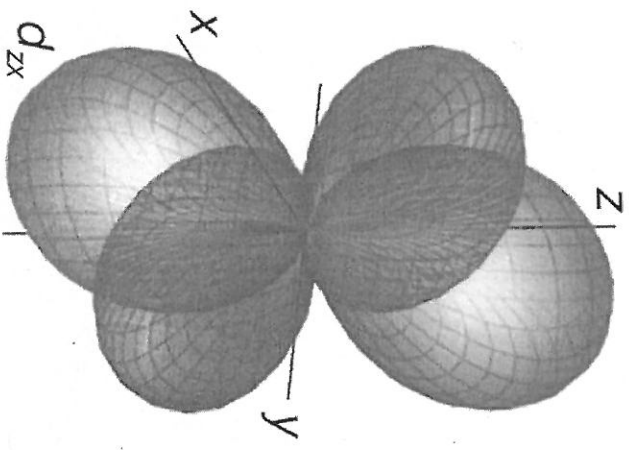
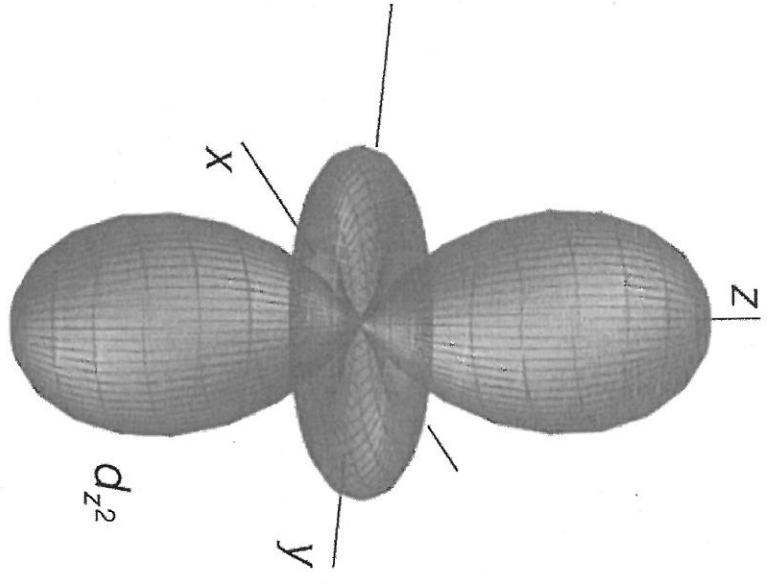
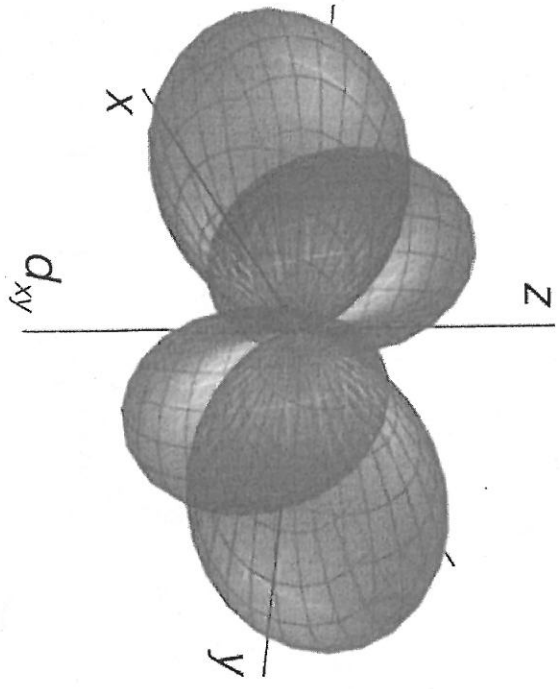


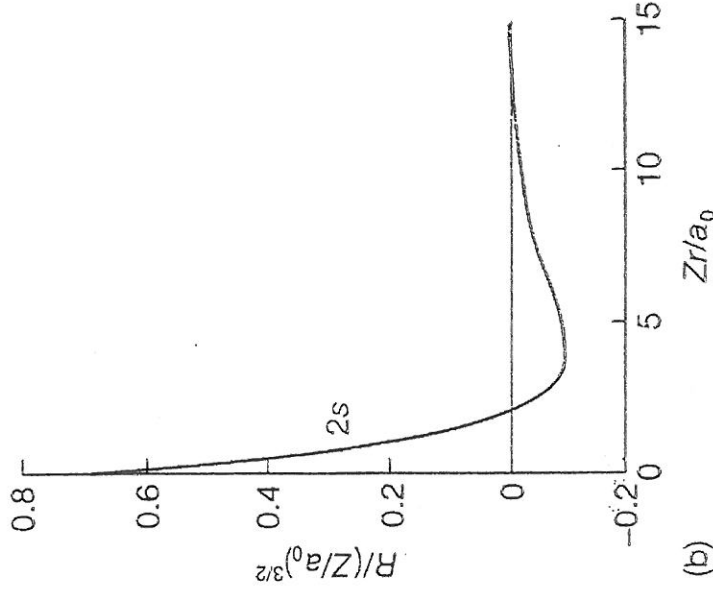
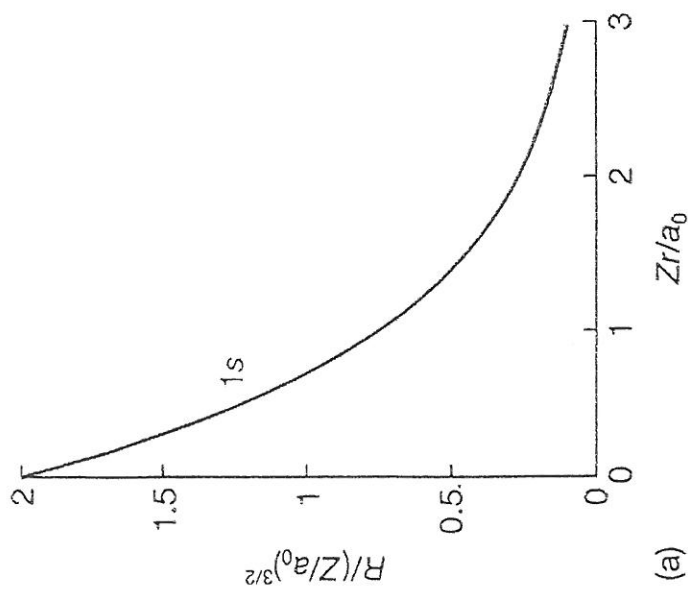
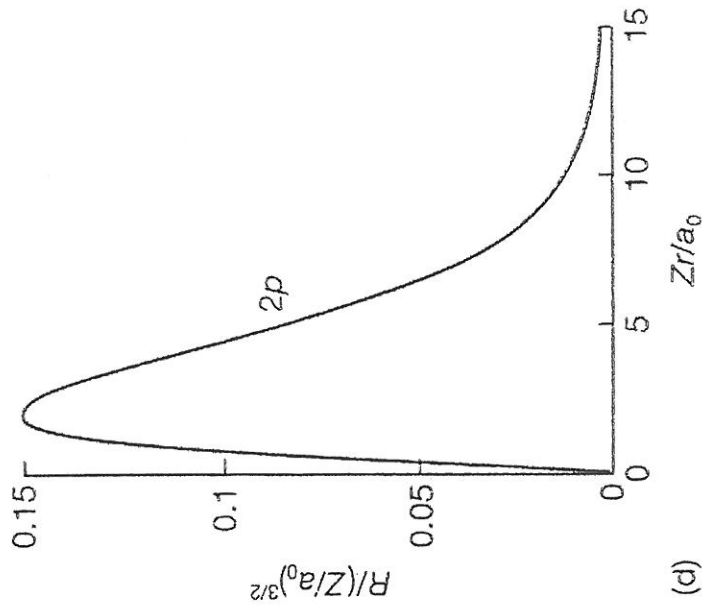
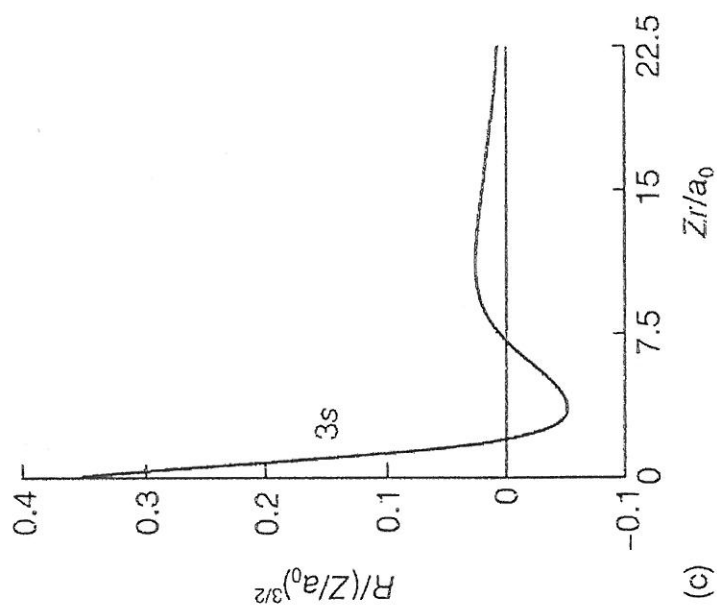
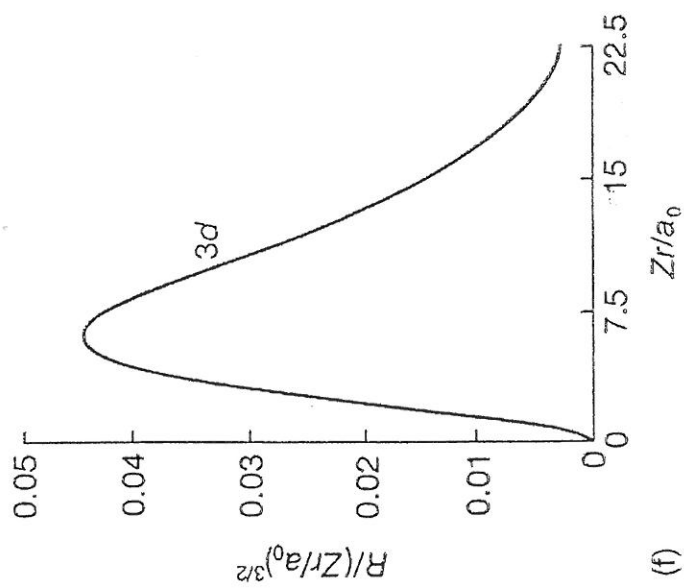
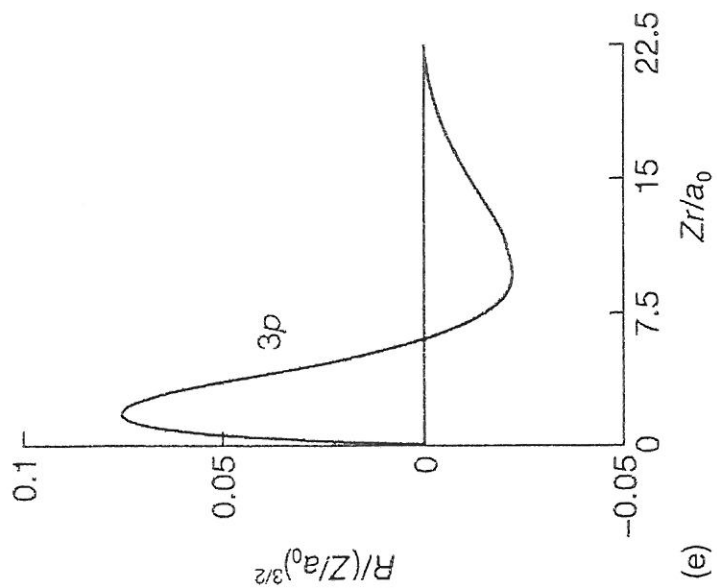
(b) 2s



(a) 1s







# Lösung der radialen Schrödingergleichung:

⇒ Radiale Wellenfkt hängt von den Quantenzahlen  $n, l$  ab und beschreibt die Bewegung in 1D in Gegenwart von Veff

$$R_{n,l}(r) = (\text{Polynom in } r) \times (\text{abfallende } e\text{-Fkt}) \cdot \text{Normierung}$$

Einführung von  $\rho = \frac{2r}{n} \cdot \frac{r}{a_0}$  mit  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 52.9 \text{ pm}$   
 Bohrscher Radius

$$R_{n,l}(\rho) = N_{n,l} \cdot \rho^l L_{n,l}(\rho) \cdot e^{-\rho/2}$$

$L_{n,l}(\rho) \equiv$  Legendre Polynom in  $\rho$

Orbital	$n$	$l$	$R_{n,l}(\rho)$
1s	1	0	$2 \cdot (Z/a_0)^{3/2} e^{-1/2\rho}$
2s	2	0	$1/2\sqrt{2} (Z/a_0)^{3/2} (2-\rho) e^{-1/2\rho}$
2p	2	1	$1/2\sqrt{6} (Z/a_0)^{3/2} \rho e^{-1/2\rho}$
3s	3	0	$1/9\sqrt{3} (Z/a_0)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2) e^{-1/3\rho}$
3p	3	1	$1/9\sqrt{6} (Z/a_0)^{3/2} (4-\rho^2) e^{-1/3\rho}$
3d	3	2	$1/9\sqrt{30} (Z/a_0)^{3/2} \rho^2 e^{-1/3\rho}$

⇒ Folien zeigen ▽

Die Wellenfkt. in H-ähnlichen Atomen heißen  
 Atomorbitale

Jedes Atomorbital ist durch die Quantenzahlen  $n, l, m_l$  und  $m_s$  ( $l$ : Drehimpulsquantenzahl,  $m_l$ : magnetische Quantenzahl,  $m_s$ : Spinquantenzahl) festgelegt.

Wie ein Elektron durch die Wellenfkt beschrieben, so besetzt es das entsprechende Orbital

z.B.  $\Psi_{1,0,0} \hat{=} \text{Orbital mit } n=1, l=0, m_l=0$

$n$  ist die Hauptquantenzahl und bestimmt maßgeblich die Energie

$$E_n = -\frac{hcR}{n^2} \quad R: \text{Rydbergkonstante}$$

analog Bohr:  $hcR = \frac{z^2 \mu e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2}$  mit  $z=1$   
 $\mu = m_e$

$l$  ist die Drehimpulsquantenzahl (Nebenquantenzahl)

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$\text{Drehimpuls } |L| = (l(l+1))^{1/2} \hbar$$

$m_l$  ist die magnetische Quantenzahl

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Orientierung des Drehimpulses angegeben durch Projektion auf  $z$

$$J_z = m_l \cdot \hbar$$

$m_s$  ist die Spinquantenzahl

$$m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

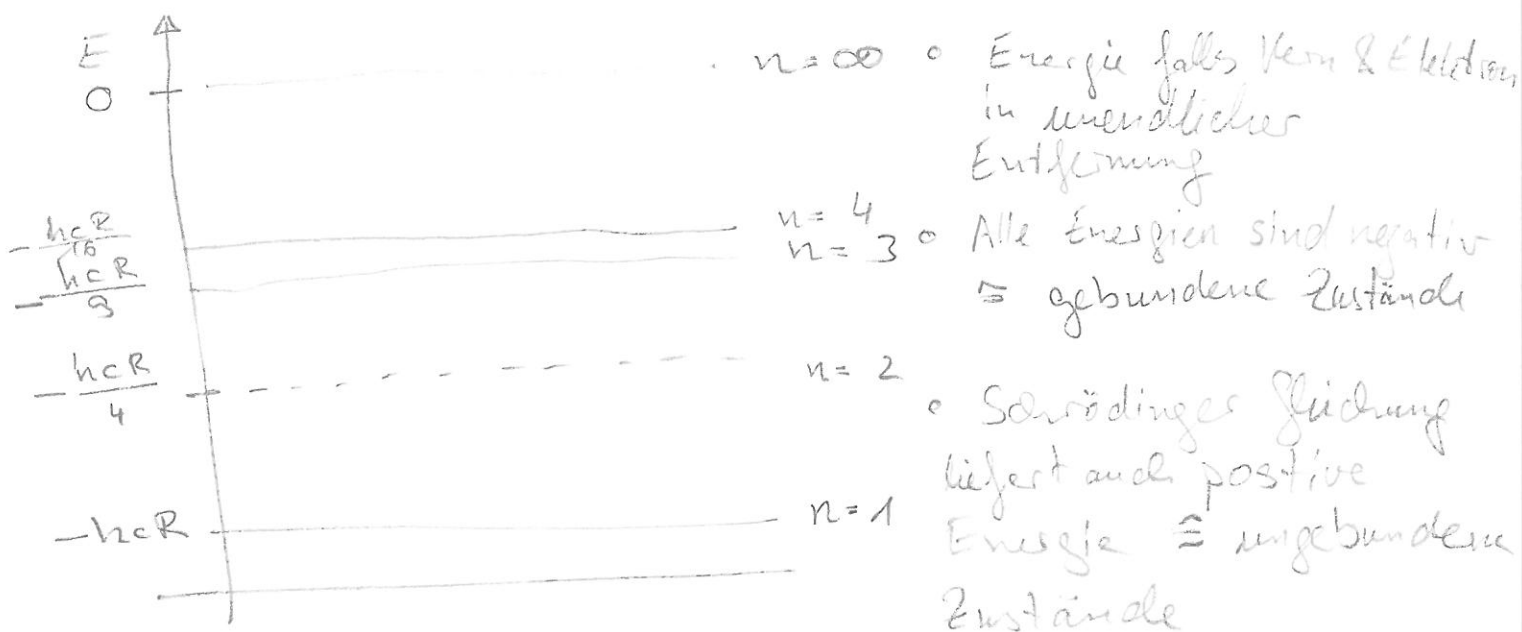
Orientierung des Spindrehimpulses

$\Rightarrow$  Energie des System (H-Atom) hängt nur von  $n$  ab!  
Alle Orbitale zu einem  $n$  haben die gleiche Energie  
unabhängig von  $l, m_l$  und  $m_s \Rightarrow$  Entartet



# Energieschema:

$$E = -hcR \cdot \frac{1}{n^2}$$



⇒ Ionisierungsenergie:

Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron aus dem Grundzustand eines Atoms zu entfernen

Grundzustand  $n = 1$ , entfernt falls  $n = \infty$

$$\Delta E = hcR \left(1 - \frac{1}{\infty^2}\right) = hcR = 13.59 \text{ eV}$$

$$= 2.179 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Emissionsspektren liefern Ionisierungsenergien

# Schalen und Unterschalen

(Historische bedingte Nomenklatur)

"Alle Orbitale zu einer gegebenen Hauptquantenzahl  $n$  bilden eine Schale eines Atoms"

In H-ähnlichen Atomen (und nur da) besitzen die Orbitale einer Schale die gleiche Energie.

$n$	1	2	3	4
	K	L	M	N

## Unterschalen

Orbitale mit gleichem Wert für  $n$ , aber variablem  $l$

$l$	0	1	2	3
	s	p	d	f

Zur jeder Unterschale gehören  $2l+1$  Orbitale (wegen  $2l+1$  Werten für  $m_l$  bei fixem  $l$ )

Unterschale	s	p	d	f
Anzahl	1	3	5	7

<u>Schema</u>	Schalen	Unterschalen	Orbitale
$n=1$	K	$l=0$ s	$m_l=0$ 1s
$n=2$	L	$l=0$ s	$m_l=0$ 2s
		$l=1$ p	$m_l=-1,0,1$ 2p
$n=3$	M	$l=0$ s	$m_l=0$ 3s
		$l=1$ p	$m_l=-1,0,1$ 3p
		$l=2$ d	$m_l=-2,-1,0,1,2$ 3d