

# Spektrale Übergänge und Auswahlregeln

Nicht alle Übergänge zwischen den verfügbaren Orbitalen sind erlaubt bzw. möglich

Bsp:  $3d \rightarrow 1s$

Man spricht von erlaubten und verbotenen Übergängen. Der Grund ist die Drehimpulserhaltung.

Bsp.: Photon ist ein  $s=1$  Teilchen (Boson)

Drehimpuls  $s=1$

Wird also ein  $s=1$  Photon emittiert, so muss sich der Bahndrehimpuls des Elektrons um 1 ändern!

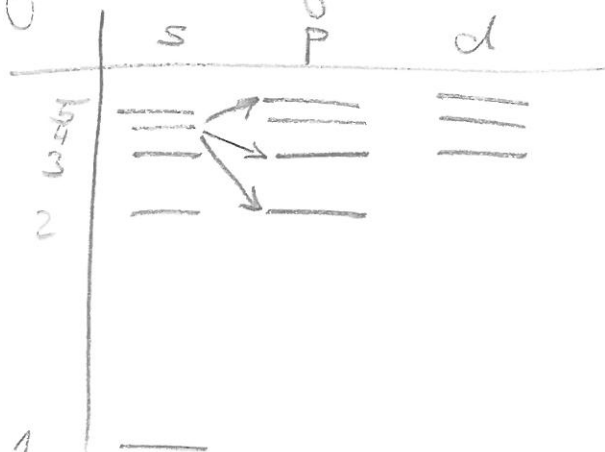
Bsp:  $nd \rightarrow ns$  ist verboten, da  $\Delta l = 2$  nicht von Photonen mit  $s=1$  aufgenommen werden kann.

$ns \rightarrow n's$  ist verboten, da  $\Delta l = 0$

↳ Auswahlregeln für H-ähnliche Systeme.  $\Delta l = \pm 1$   
 $\Delta m_l = 0, \pm 1$

$n$  kann sich um jeden Betrag ändern, das mit  $\Delta l = \pm 1$  vereinbar ist.

## Grotrian Diagramm



4s wohin erlaubt?

$4s \rightarrow 2p$  Emission h.v  $\Delta l = +1$

$4s \rightarrow 3p$  Emission h.v  $\Delta l = +1$

$4s \rightarrow 5p$  Absorption h.v

# Pauli-Prinzip (1924)

Kein als  $2e^-$  können ein einzelnes Orbital nicht besetzen. Sind  $2e^-$  anwesend, so müssen deren Spins gepaart sein (d.h. ein umgekehrtes Vorzeichen haben)

$2e^-$  mit gepaartem Spins  $\uparrow\downarrow$  ( $m_s = 1/2$  u.  $m_s = -1/2$ )

Spindrehimpuls eines solchen Paares = 0 (vgl. Strom-gerade Versuch)

In einer Schale voll besetzt, so spricht von einer abgeschlossenen Schale

z.B. volle K-Schale  $\hat{=} 1s^2 = [\text{He}]$

ein  $3. e^-$  besetzt die nächste freie Schale bzw. Orbital

L- $n=1$  frei L-Schale

Welches Orbital hat dort die niedrigere Energie?

$[\text{He}]2s^1$  oder  $[\text{He}]2p^1$  ?

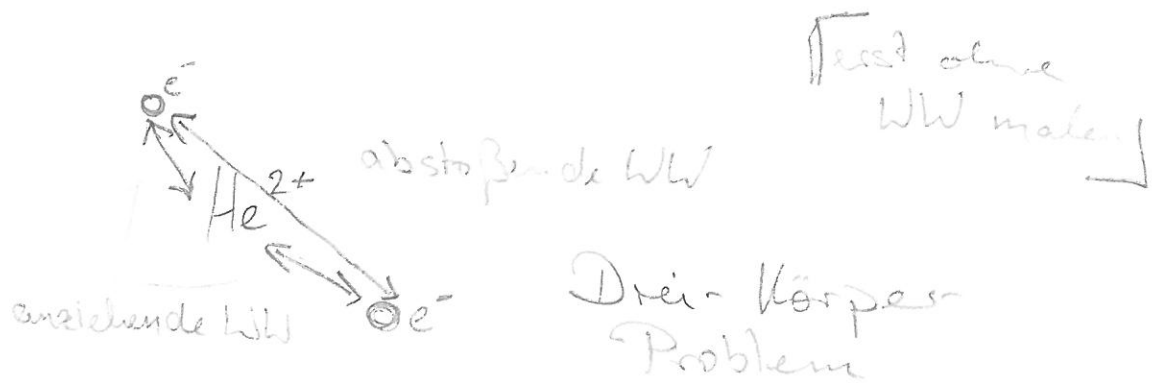
Halb besetzte Schalen sind generell energetisch günstiger

Wäre das System H-ähnlich dann wären die Orbitale entartet, da aber  $n(e^-) \gg 1$  wird Entartung aufgehoben?

Besetzungsreihenfolge:  $1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s \dots$

Hund'sche Regel: Ein Atom im Grundzustand nimmt eine Konfiguration mit max. Anzahl ungepaarter  $e^-$  an.

# Mehrelektronensysteme



Im Gegensatz zu H-ähnlichen Systemen sind in Mehrelektronensystem Orbitale mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  aber unterschiedlichem  $l$  nicht entartet.

Innerhalb einer Schale ( $n$ ) ist  $E_{ns} < E_{np}$  und  $E_{np} < E_{nd}$

In Mehrelektronensystemen wirkt auf jedes  $e^-$  eine Coulomb Abstoßung der anderen  $e^-$

Berücksichtigt durch "negative" Punktladung im Kern  
Die effektive Wirkung der Ladung des Kerns ist somit schwächer.

$$Z_{\text{eff}} = Z - G \quad G: \text{Abschirmkonstante}$$

$Z_{\text{eff}}$ : effektive Kernladung

Aber selbst so ist das System noch sehr kompliziert

↳ Näherungen notwendig  
(keine analytische Lösung möglich, nur numerisch Näherung)