

4.2 Ionisierungsenergie und Atomvolumina

Insbesondere die gemessenen Atomvolumina + Atomradien belegen die oben diskutierte Schalenstruktur der Elektronenhülle. Bei der Bestimmung der Atomvolumina und Radien kommen unterschiedliche Methoden zur Anwendung (Röntgenstrukturanalysen von Kristallen, Allg. Gasgleichung für Atomare Gase, ...) → Abb. I.9 Atomradien

Atomradien zeigen Periodizität: Immer wenn ein Elektron in eine neue Schale eingebaut wird (Li, Na, K, Rb, Cs) steigt der Atomradius stark an ($n \rightarrow n+1$).

Die gleiche Periodizität findet man bei der gemessenen Ionisierungsenergie = Energie um das am schwächsten gebundene Elektron (n, l, m) mit mittlerem Radius $\langle r \rangle = r_n$ ins Unendliche zu bringen.

$$\text{Ionisierungsenergie: } E_{\text{ion}} = \int_{r_n}^{\infty} \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{4\pi \epsilon_0 r^2} dr = \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{4\pi \epsilon_0 r_n} \approx R_y^* \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$$

(wobei $r_n = \frac{(\hbar c) n^2}{m_e c^2 Z e^2}$)

wobei Z_{eff} die effektive (= abgeschirmte) Kernladung ist, die das äußerste Elektron sieht.

→ Abb. I.9 Ionisierungsenergie

- Edelgase besitzen den kleinsten Wert von r_n und die größte effektive Kernladung Z_{eff} und deshalb die größte Ionisierungsenergie
- Alkali-Atome besitzen die kleinste Ionisierungsenergie - die Elektronen befinden sich weiter außen und sehen eine gut abgeschirmte Kernladung.

4.3 Perioden System der Elemente

Abb. I.10

22

1869 unabhängig von einander eingeführt von

D. I. Mendeljew (1834-1907)

J. L. Weber (1830-1905)

Die Elemente werden - ursprünglich nach steigendem Atomgewicht, heute aber nach steigendem Z -durchnummeriert und so in eine Tabelle in Spalten und Zeilen angeordnet, dass Elemente mit ähnlichen chem. Eigenschaften untereinander stehen:

→ 7 Zeilen (= Perioden)

18 Spalten (= Elementgruppen: 8 Hauptgruppen + 10 Nebengruppen)

ursprünglich

serie der Lanthanoide und der Actinoide
(werden wie einzelnes Element behandelt, s.u.)

Heute sind Element bis $Z=118$ bekannt (→ vollständige 7. Periode)

Das schwerste natürlich vorkommende Element ist ${}_{84}^{209}\text{Po}$
(wobei die häufigste Quelle von Po heute Kernwaffentests sind).

Alle weiteren 24 Elemente ($Z=95 \dots 118$) wurden künstl. hergestellt: Bis $Z=100$ in Kern-Reaktoren, alle weiteren an Beschleunigern (z.B. GSI); Elemente haben sehr kurze Lebensdauer.



= Oganesson (2006 in Dubna, vorher Anzeichen in Berkeley)
by Z. Oganessian et al.

Neben der Ordnungszahl (Kerndruckzahl Z) findet sich auch die mittlere Masse für das in Natur vorkommende Isotopengemisch):

Isotope = gleiche Z , aber unterschiedl. Zahl von Neutronen im Kern.



Chemische Eigenschaften werden durch die äußeren Elektronen in den nicht voll besetzten Schalen bestimmt; Valenzelektronen

1. Gruppe: Alkali-Metalle

Haben nur ein einzelnes Elektron in der s-Unterschale
Valenzelektron leicht ionisierbar \rightarrow aktivste
chem. Elemente

2. Gruppe: Edalkali-Metalle

mit 2 Valenzelektronen: (ns^2)

7. Gruppe: Halogene

ein freies Platz in der äußersten Schale, Verbinden sich
gerne mit Alkalimetallen: Energiegewinn durch voll-
besetzte Schale höher als Energie zum Herauslösen
des Elektrons aus Alkalimetall

8. Gruppe: Edelgase

Volle s+p Unterschale \rightarrow hohe Ionisierungsenergie
 \rightarrow chem. Inert

Nebengruppen: d-Übergangselemente

Überlappung der s und d Zustände noch genügend stark
um eine Teilnahme der d-Elektronen an chem. Bindungen
zu ermöglichen \rightarrow unterschiedlich chem. Eigenschaften

f-Übergangselemente: Die nicht abgeschlossene f-Unterschale liegt weit im
Inneren, Chem. Eigenschaften durch äußere s-Elektronen
bestimmt \rightarrow sehr ähnliche Eigenschaften (chem. Trennung schwierig)
 \rightarrow Lanthaniden (seltene Erden) und Actiniden werden im
Periodensystem wie ein einziges Element behandelt.
(\rightarrow keine Nebengruppe)

5. Angeregte Zustände und Spektren

5.1 Lebensdauer angeregter Zustände

Durch Absorption von Photonen oder durch inelastische Stöße kann man ein Elektron in einen höheren Zustand bringen. Der Zustand ist in der Regel instabil und zerfällt spontan mit Lebensdauer τ .

$$\text{Zerfallsgesetz: } N(t) = N_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

$N(t)$ = Zahl angeregter Atome in ein Ensemble mit N_0 ursprünglich angeregten Atomen.

Für einen spezifischen Übergang $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ mit Energien E_i und E_k bestimmt das Übergangsmatrixelement M_{ki} bzw. dessen Betragsquadrat $|M_{ki}|^2$ die Wahrscheinlichkeit (\rightarrow Stärke) des Übergangs:

$$|M_{ki}|^2 = \left| \langle k | \hat{H}_{int} | i \rangle \right|^2 \approx e^2 \left| \int \psi_k^* \hat{r} \psi_i dV \right|^2 \quad *)$$

z.B. WW mit elektromagnet. Feld \vec{A} \uparrow Dipolnäherung, mit Dipol op. $\hat{p} = e\hat{r}$
 $e\vec{r} \cdot \vec{E} = e\vec{r} \cdot \vec{E}_0 \frac{e^{i(kr - \omega t)}}{r} \approx 1$

Aus der Bedingung, dass das Integral nicht verschwindet ergeben sich die Auswahlregeln für die Mehrteilchensysteme:

$$\Delta L = \pm 1 \quad \Delta M_L = 0, \pm 1 \quad \Delta S = 0 \quad (\text{kein Spin-Flip})$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{kein } J=0 \rightarrow J=0!)$$

(bei $\Delta L = \pm 1$ ist $\Delta M_L = \mp 1$ möglich)

Bemerkung:

- Das emittierte Photon besitzt Drehimpuls $\pm \hbar$ weshalb sich der Gesamt Drehimpuls um $\Delta L = \pm 1$ verändern muss.

Symmetriebeobachtung (Parität) führt zu gleichem Resultat \rightarrow S. Abb. I. Ma

Mit Parität bezeichnet man das Verhalten eines Zustandes gegenüber Raumspiegelung: $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$

$$*) \psi_{n\ell m} = \frac{1}{r^2} R(r) \Theta_{\ell}^m(\vartheta) \cdot e^{im\varphi}$$

Abb. I. Ma
 \downarrow

Man unterscheidet Zustände mit gerade und ungerade Parität:

$$\psi(\vec{r}) \xrightarrow{P} \psi(\vec{r}) = \pm \psi(\vec{r})$$

$$\text{Hier } P(\psi_k) = (-1)^L \psi_k$$

Damit das Integral für M_{ki} nicht verschwindet, muß der Integrand insgesamt positive Parität haben:

Da \vec{r} eine ungerade Funktion ist, muß das Produkt aus ψ_i und ψ_k^* ebenfalls ungerade sein. Das ist aber nur der Fall, wenn sich der Drehimpuls von $\psi_i \rightarrow \psi_k$ um $\Delta L = \pm 1$ ändert.

Betrachtet man den Ausgangszustand ψ_i und den Endzustand

$$(\psi_k + \text{emittiertes Photon}) : P(\psi_i) = P(\psi_k) \cdot P(\gamma)$$

$$\begin{array}{l} \text{Drehimpulserhaltung} \\ \text{fordert } \Delta L = \pm 1 \end{array} \quad \rightarrow \text{Parität } P(\gamma) = -1$$

Typ. Lebensdauern für angeregte Zustände mit möglichen Dipolübergängen:

$$\text{H } (2^2 P_{1/2}) \quad \tau = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

$$\text{He } (2^2 P_{1/2}) \quad \tau = 0.5 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

$$\text{Na } (3^2 P_{1/2}) \quad \tau = 16 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

Abb. I.4.6

Für metastabile Zustände (keine erlaubten Dipolübergänge möglich):

$$\text{H } (2^2 S_{1/2}) : 8 \text{ s}$$

$$\text{He } (2^3 S_1) : 7870 \text{ s}$$

$$\text{He } (2^1 S_0) : 19.6 \text{ ms}$$

5.2 Natürliche Linienbreite

Aufgrund des endlichen Lebensdauer τ des angeregten Zustands besitzen die Zustände eine natürliche Energiebreite ΔE , die sich aus der Heisenberg'schen Unschärferelation ergibt

$$\Delta E \cdot \tau \approx \hbar$$

Damit verbunden ist eine endliche Linienbreite $\Delta \omega = \frac{1}{\tau}$ (bzw. $\Delta \nu = \frac{\Delta \omega}{2\pi}$ *)
 der Spektrallinien für den Übergang zwischen 2 Niveaus.
 Im Frequenzraum wird die natürliche Linienbreite durch ein Lorentzprofil beschrieben: \rightarrow Abb. I.10c

$$\text{Leistungsdichte } P(\omega) = P_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad \text{xxx)}$$

ii) \rightarrow i)

wobei γ die Frequenzbreite $\gamma = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k}$ bezeichnet **)
 die sich aus dem endl. Lebensdauer ergibt.

Für sehr kurzlebige Zustände ($\tau \rightarrow 0$) ist die natürl. Linienbreite sehr groß.
 (Abb. I.10c Natürliche Linienbreite)

Bem.: Neben der natürlichen Linienbreite führt die Bewegung der Atome (Doppler-Effekt) sowie die Stöße der Atome (Druck-Verbreiterung) zu einer weiteren Verbreiterung der beobachtbaren Linien

== 2π -Konvention à la Demtröder =

$$*) \quad \Delta \nu = \frac{\Delta \omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad \text{mit} \quad \Delta E \approx \hbar/\tau = \frac{\hbar}{2\pi\tau} = \hbar \Delta \nu \quad \text{bzw.} \quad \Delta \nu = \frac{\Delta E}{\hbar}$$

$$**) \quad \gamma = \delta \omega = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \quad \leadsto \quad \delta \nu = \frac{\delta \omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right) = \frac{\gamma}{2\pi}$$

xxx) Zur Herleitung: Gedämpfte Schwingung mit Amplitude $A(t)$
 und Dämpfungs-Konst. γ : $\ddot{A} + \gamma \dot{A} + \omega_0^2 A = 0 \quad \rightarrow$ Fourierschwerk $A(\omega)$